

# Laboratoriumsbücher

für die

**chemische und verwandte Industrien**

unter Mitwirkung von

Dr. Ferdinand R. v. Arit, Oberkommissär am Patentamt, Wien; Dr. Aug. Berge, Chemiker der Fachschule für Porzellanindustrie, Selb i. B.; Dr. H. Bollenbach, Frankfurt a. M.; Prof. Dr. Fr. Erban (†); Dr. Fritz Frank, Berlin; Prof. Dipl.-Ing. Dr. Ed. Graefe, Dresden; Dr. H. Grosse-Bohle (†); Dr. Paul Günther, Berlin-Charlottenburg; Dr. Paul Hasse, Nahrungsmittelchemiker, Berlin; Dr. C. v. Hohnst, Laboratoriumschef der Soc. an. de Produits chimiques de Drogenbosch, Ruysbroeck; Dr. Richard Kissling, Bremen; Dr. W. Krumbhaar, Düsseldorf-Oberkassel; Dr. W. Lenz, Handelschemiker, Halle (Saale); Dr. Ed. Maackwald, Berlin; Prof. Dr. J. Marcusson, Materialprüfungsamt, Berlin; Dr. Fr. Marshall (†); Dr. G. Metge, Abteilungsvorsteher der Agrikulturchemischen Kontrollstation in Halle (Saale); Dr. C. Nagel, Berlin; Direktor H. Nissensohn, Stolberg (Rhld.); Dipl.-Ing. Max Orthey, Aachen; Dr. W. Pohl, Stolberg (Rhld.); Dr. H. Roemer (†); M. Rojan, Agram; Dr. Victor Samter (†); Dr. F. Schwarz, ständ. Mitarbeiter am Materialprüfungsamt, Berlin; Dr. Oskar Simon, Chemiker der Firma Schimmel & Co., Miltitz bei Leipzig; Dr. R. Tandler, Wien; Dr. L. Tietjens, Berlin; Dr. J. Tillmans, Vorsteher des Nahrungsmitteluntersuchungsamtes und der chemischen Abteilung des Städt. Hygienischen Institutes, Prof. an der Universität Frankfurt a. M.; Dr.-Ing. L. Springer, Zwiesel; Dr. Urban, Rheinau (Baden)

und anderer Fachgenossen

herausgegeben

von

Patentanwalt L. Max Wohlgemuth, Berlin

**Band III**

**Halle (Saale)**

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp

1920

# Laboratoriumsbuch

für die

## Industrie der Riechstoffe

Von

Dr. Oskar Simon

Chemiker der Firma Schimmel & Co. in Militz bei Leipzig

Mit 5 in den Text gedruckten Abbildungen

Zweite Auflage

Halle (Saale)

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp

1920

1587

(6644)

1777

## Vorwort zur ersten Auflage.

Das vorliegende Schriftchen, das der Anregung des Herausgebers seine Entstehung verdankt, ist in erster Linie dazu bestimmt, den in ein Laboratorium der Riechstoffindustrie eintretenden Fachgenossen in kurzen Zügen über die häufiger vorkommenden Untersuchungsmethoden zu orientieren und ihm die für die Praxis am meisten brauchbaren Arbeitsweisen zu empfehlen, deren Ausführung sich bei möglichster Genauigkeit der Resultate leicht und schnell bewerkstelligen läßt. Auch für den Apotheker und Nahrungsmittelchemiker, der in die Lage kommt, ätherische Öle und Riechstoffe begutachten zu müssen, findet sich in diesem Werkchen eine Reihe von Angaben, nach denen er seine Untersuchungen ausführen oder beurteilen kann, so daß dieses Laboratoriumsbuch auch ihm gelegentlich von Nutzen sein mag.

Es ist ja natürlich, daß bei dem vorgesehenen kleinen Umfange des Buches nicht alles berücksichtigt werden konnte, was auf dem Gebiete der Riechstoffchemie geleistet wurde. Es wurde daher von vornherein von einer ausführlichen Angabe der Untersuchungsmethoden abgesehen, denen ein rein wissenschaftliches Interesse zukommt, und es wurde nur derjenigen Erwähnung getan, die für Handel und Technik von Wichtigkeit sind; eingehend besprochen werden hauptsächlich die Methoden, die sich in der Praxis wirklich bewährt haben.

Im letzten Teil habe ich die Grenzwerte der Konstanten der wichtigeren Öle und einzelner Riechstoffe, wie sie von Schimmel & Co festgestellt worden sind, sowie besonders charakteristische Merkmale angeführt, und ich hoffe, damit, im Interesse derer zu handeln, die nicht im Besitze eines der größeren Werke sind, in denen die Riechstoffe erschöpfend behandelt sind, und die für den Riechstoffchemiker geradezu unentbehrlich sind. Ich nenne nur:

E. Gildemeister und Fr. Hoffmann, Die äthenschen Öle, ein Werk, in dem die einzelnen Öle dem Bedürfnis der Praxis entsprechend bearbeitet sind.

F. W. Semmler, Die ätherischen Öle, ein Werk, in dem besonders die Bestandteile der Öle im Sinne der wissenschaftlich Arbeitenden eingehend besprochen sind.

E. Charabot, J. Dupont, L. Pillet, Les huiles essentielles.

Fr. Heusler, Die Terpene.

Fr. Heusler, F. Pond, The Chemistry of the Terpenes.

O. Schreiner, The Sesquiterpenes.

O. Aschan, Chemie der alizyklischen Verbindungen.

Zum Schlusse habe ich noch die Pflicht zu erfüllen, der Firma Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig für das wohlwollende Entgegenkommen und die Bereitwilligkeit zu danken, mit der mir für dieses Laboratoriumsbuch die Ergebnisse der im Laboratorium und im Betriebe der Firma gesammelten Erfahrungen, wie sie in den seit Jahrzehnten herausgegebenen Geschäftsberichten der Firma teilweise niedergelegt sind, zur Benutzung überlassen wurden. Ebenfalls danke ich für Überlassung der im Texte befindlichen Klischees, die für das im Auftrage der Firma Schimmel & Co. von Gildemeister und Hoffmann verfaßte Werk, Die ätherischen Öle, hergestellt waren.

Möge das vorliegende Laboratoriumsbuch bei den Fachgenossen eine wohlwollende Aufnahme und nachsichtige Beurteilung finden, und möge es trotz mancher Mängel allen denen, für die es bestimmt ist, eine willkommene Hilfe bei ihrer Arbeit bieten.

Leipzig, im Oktober 1907.

Dr. Oskar Simon.

## Vorwort zur zweiten Auflage.

Bei der Bearbeitung der zweiten Auflage dieses Werkchens lag kein Grund vor, grundsätzliche Änderungen vorzunehmen. Das Büchlein hat aber gegen die erste Auflage insofern eine Erweiterung erfahren, als ich gelegentlich der Besprechung der ersten Auflage geäußerten Wünschen möglichst nachzukommen gesucht habe und bemüht gewesen bin, die in der Zwischenzeit erprobten und bewahrten Untersuchungsmethoden aufzunehmen, um das Werk auf den neusten Standpunkt zu stellen. Ferner wurde der II. Teil durch Aufnahme einer Reihe von Riechstoffen vermehrt.

Auf die in den seit Erscheinen der ersten Auflage vergangenen Jahren herausgegebenen größeren Werke, die für den Riechstoffchemiker unentbehrlich sind, sei hiermit hingewiesen. Ich nenne nur

K. Bartelt, Die Terpene und Kampferarten.

O. Wallach, Terpene und Kampfer.

C. v. Rechenberg, Theorie der Gewinnung und Trennung der ätherischen Öle durch Destillation.

E. Gildemeister und Fr. Hoffmann, Die ätherischen Öle. Zweite Auflage von E. Gildemeister.

Möge auch die zweite Auflage dieses Laboratoriumsbuches bei den Fachgenossen eine wohlwollende Aufnahme und eine nachsichtige Beurteilung finden.

Miltitz bei Leipzig, im März 1920.

Dr. Oskar Simon.

---

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einführung . . . . .	1
I. Allgemeine Untersuchungsmethoden . . . . .	2
a) Physikalische Untersuchungsmethoden . . . . .	2
b) Chemische Untersuchungsmethoden . . . . .	12
c) Untersuchung eines ätherischen Oles . . . . .	21
d) Nachweis einiger bei ätherischen Olen häufiger vorkommender Verfälschungsmittel . . . . .	28
II. Spezielle Untersuchungsmethoden und kurze Angaben über die wichtigeren Riechstoffe . . . . .	31
a) Ätherische Ole . . . . .	34
b) Natürlich vorkommende und künstlich hergestellte chemische Individuen . . . . .	63
c) Balsame und Harze . . . . .	73
d) Tierische Rohstoffe . . . . .	75
Sachregister . . . . .	77

## Einleitung.

Die Industrie der Riechstoffe, die sich in den letzten Jahrzehnten durch, das intensive, erfolgreiche Zusammenarbeiten von Wissenschaft und Technik zu der hohen, Achtung gebietenden Stellung, die sie anerkanntermaßen in volkswirtschaftlicher Beziehung einnimmt, emporgerungen hat, bietet dem Chemiker, der die Hochschule verläßt und sich ihr widmet, ein weites Feld der Tätigkeit. Das Gebiet, das sich dem in die Praxis Eintretenden hier erschließt, erfordert neben der Kenntnis vieler bekannter allgemeiner Untersuchungsmethoden ein Vertrautsein mit einer Reihe besonderer Arbeitsweisen, mit denen man sich möglichst bald bekannt zu machen hat, um der in den industriellen Laboratorien sich oft häufenden Arbeit Herr werden zu können.

Besonders handelt es sich um die Untersuchung der für die Fabrikation erforderlichen Rohstoffe, deren Beschaffenheit zum großen Teil auch auf Grund pharmakognostischer Kenntnisse beurteilt oder durch eine Probeverarbeitung festgestellt wird; ferner um die Prüfung der fertigen Produkte auf die normalen Eigenschaften und Reinheit, sowie die Gehaltsbestimmung an den wichtigsten oder wirksamen Bestandteilen.

Bevor die einzelnen Arbeitsmethoden einer eingehenderen Besprechung unterzogen werden, wollen wir feststellen, welche Stoffe zu den Riechstoffen, seien es natürliche oder künstliche, gerechnet werden. Im allgemeinen versteht man unter Riechstoffen bei gewöhnlicher Temperatur flüchtige chemische Individuen, die einen mehr oder weniger angenehmen Geruch besitzen und infolgedessen zu kosmetischen Zwecken und zum Aromatisieren von Genußmitteln und dergleichen Verwendung finden können.

Die Riechstoffe sind teils flüssige, teils feste Körper, die sich größtenteils fertig gebildet in der Natur vorfinden, sei es in reinem Zustande abgeschieden, sei es in Mischung mit anderen riechenden oder geruchlosen Substanzen. Einen Hauptanteil der Riechstoffe stellen die ätherischen Öle, die meist ein Gemisch von mehreren Riechstoffen sind, so daß die Besprechung der Untersuchungsmethoden derselben den größten Teil dieser Arbeit einnimmt, während ihm gegenüber der Umfang der Ausführungen über die noch in Betracht kommenden Harze, Balsame, tierischen Sekrete und künstlichen Produkte naturgemäß zurückbleibt.



## I. Allgemeine Untersuchungsmethoden.

Da die meisten Riechstoffe in der Seifenindustrie, Parfümerie, Pharmazie, Bonbon- und Likörfabrikation Verwendung finden, darf man es nicht unterlassen, gelegentlich der Feststellung der physikalischen Konstanten die Stoffe auch auf Geruch und gegebenenfalls Geschmack hin zu prüfen. Um den Geruch der ätherischen Öle am besten wahrnehmen zu können, läßt man einige Tropfen auf Streifen von Filtrierpapier allmählich verdunsten und riecht in Zwischenräumen wiederholt an dem Papier, wobei man in vielen Fällen die verschiedenen Gerüche der leicht flüchtigen und schwer flüchtigen Bestandteile oder Zusätze deutlich neben- oder nacheinander wahrnehmen kann. Eine gute Nase hilft die Arbeit in der Riechstoffindustrie oft bedeutend erleichtern und führt bei manchen Untersuchungen erstaunlich schnell zum Ziel.

Um ein Maß für die Geruchstärke der Riechstoffe zu haben, bestimmt man den Grad der Verdünnung mit einem indifferenten Mittel, bei dem noch eben ihre Beobachtung möglich ist; natürlich handelt es sich bei diesem Verfahren nur um Durchschnittswerte (Zwaardemakers<sup>1)</sup> Ol-faktometer).

Die zur Untersuchung gelangenden ätherischen Öle sind nötigenfalls durch Schütteln mit wasserfreiem Natriumsulfat zu entwässern und durch Filtration zu reinigen, da man, besonders bei den optischen Bestimmungen, nur ganz klare Öle verwenden kann, und selbst ein geringer Wassergehalt z. B. bei Siedepunktsbestimmungen ganz falsche Ergebnisse verursachen kann.

### a) Physikalische Untersuchungsmethoden.

**Spezifisches Gewicht.** Zur Ermittlung des spezifischen Gewichts bedient man sich einer Senkwage nach Mohr oder Westphal oder eines Pyknometers. Wenn genügend Material zur Verfügung steht, ist erstere Methode die bequemste; sie ist auch bei dünnflüssigen Ölen genau genug; bei Mangel an Material benutzt man am besten das Pyknometer nach Sprengel-Ostwald. Das spezifische Gewicht dickflüssiger Substanzen, wie Terpeneöl, Sandelholzöl, Perubalsam, wird am praktischsten im alten Sprengelschen Pyknometer mit möglichst weiter Kapillare

<sup>1)</sup> H. Zwaardemakers, Die Physiologie des Geruches, Leipzig 1895.

bestimmt; das Füllen kann man sich in diesem Falle durch Verwendung der Wasserstrahlpumpe, das Entleeren der Pyknometer durch Erwärmen sehr erleichtern. Als Temperatur, bei der man das spezifische Gewicht bestimmt, wählt man gewöhnlich  $+15^{\circ}\text{C}$ . Anisöl und Anethol, die bei  $+15^{\circ}\text{C}$  meist schon erstarrt sind, prüft man dagegen bei  $+20^{\circ}$  und  $+25^{\circ}\text{C}$ , Rosenöl sogar gewöhnlich erst bei  $+30^{\circ}\text{C}$ . Ist man genötigt, das spezifische Gewicht bei einer noch höheren Temperatur zu bestimmen, wie es z. B. bei Untersuchungen von Moschuskörneröl oder Guajakholzöl vorkommen kann, so benutzt man zweckmäßig Flaschenpyknometer. Nie darf man vergessen anzugeben, bei welcher Temperatur das spezifische Gewicht bestimmt wurde, und ob es auf Wasser von gleicher Temperatur oder auf solches von  $+4^{\circ}\text{C}$  bezogen wurde. Die in diesem Laboratoriumsbuch angegebenen spezifischen Gewichte beziehen sich, wenn nichts anderes bemerkt ist, auf Wasser von  $+15^{\circ}\text{C}$ .

$d_{15}^{15}$  bedeutet also im folgenden: „spezifisches Gewicht bei  $+15^{\circ}\text{C}$ , bezogen auf Wasser von  $+15^{\circ}\text{C}$ “.

Hat man das spezifische Gewicht bei einer anderen Temperatur bestimmt, so kann man den ermittelten Wert auf die Temperatur von  $15^{\circ}$  reduzieren, indem man für jeden Grad über  $15^{\circ}$  0,0007 zum gefundenen Wert des spezifischen Gewichtes addiert, für jeden Grad unter  $15^{\circ}$  0,0007 abzieht, da der Ausdehnungskoeffizient ätherischer Öle für Temperaturen von  $+10$  bis  $+30^{\circ}$  zwischen 0,0006 und 0,0008 schwankt, im Mittel also 0,0007 beträgt.

Bei Untersuchung der ätherischen Öle, deren spezifisches Gewicht normalerweise nur innerhalb enger Grenzen schwankt, aber vom Alter der Öle mehr oder weniger beeinflusst wird, kann man aus den ermittelten spezifischen Gewichten bereits oftmals einen Schluß auf ihre Bestandteile ziehen. Öle, deren spezifisches Gewicht unter 0,900 liegt, enthalten meistens größere Mengen von Terpenen oder auch aliphatischen Verbindungen; ist das spezifische Gewicht höher als 0,900, so besteht das Öl meistens aus einem Gemisch von Verbindungen, die den verschiedensten Körperklassen angehören; bei einem spezifischen Gewicht über 1,00 kann man auf das Vorhandensein von Körpern der aromatischen Reihe oder von senföartigen und ähnlichen Verbindungen schließen.

Viskosität. Die Bestimmung der Viskosität<sup>1)</sup> der ätherischen Öle, die von verschiedenen Seiten als Wertmesser empfohlen wurde, hat sich bisher noch nicht eingeführt und darf daher hier übergangen werden.

1) Chemist and Druggist 57 (1900), 169. Bericht von Schimmel & Co. April 1901, 26.

Optisches Drehungsvermögen<sup>1)</sup>. Zur Feststellung des Rotationsvermögens hat sich der für Natriumlicht eingerichtete Halbschatten-Polarisationsapparat nach Laurent mit Kreisteilung bestens bewährt. Von den Glasröhren, die zur Aufnahme der auf optische Aktivität zu prüfenden Flüssigkeit bestimmt sind, verdienen diejenigen entschieden den Vorzug, welche mit Schraubenverschluß und einseitiger Erweiterung oder mit besonderem Tubus zum Einfüllen der Flüssigkeit versehen sind; die gewöhnlich in den Verschlußschraubenmuttern zur Schonung der Deckgläschen angebrachten Kautschukringe muß man praktischerweise durch Lederringe ersetzen, wenn ätherische Öle oder ähnliche Stoffe untersucht werden sollen, die den Kautschuk stark angreifen. Wenn die Farbe des zu prüfenden Körpers es zuläßt, bestimmt man die optische Drehung im 100 mm-Rohr; bei stark gefärbten Ölen benutzt man Beobachtungsröhren von 50 oder 20 mm Länge; bei farblosen Stoffen, wie Anethol und Cineol, die auf Inaktivität geprüft werden sollen, bedient man sich am vorteilhaftesten sogar eines 200-mm-Rohrs. Wenn es erwünscht oder erforderlich ist, das Rotationsvermögen bei einer bestimmten Temperatur festzustellen, so verwendet man Polarisationsröhren mit Wasserumspülung, die eine genaue Einstellung der Temperatur ermöglichen. Im allgemeinen genügt es, das Drehungsvermögen bei Zimmertemperatur zu bestimmen; nur in wenigen Fällen muß man das Resultat für eine bestimmte Temperatur berechnen. Stets muß dies z. B. bei Zitronen- und Pomeranzenöl (siehe S. 53) geschehen, da bei diesen Ölen bereits geringe Temperaturänderungen von Einfluß auf die Drehung sind.

Mit  $\alpha_D$  ist der im 100-mm-Rohr unmittelbar abgelesene Drehungswinkel, mit  $[\alpha]_D$  das spezifische Drehungsvermögen bezeichnet, das sich bekanntlich nach der Formel  $[\alpha]_D = \frac{\alpha}{l \cdot d}$  berechnen läßt, in der  $l$  die Rohrlänge in Dezimetern und  $d$  das spezifische Gewicht bedeutet. Das spezifische Drehungsvermögen von festen Körpern, die in indifferenten Lösungsmitteln (Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform) gelöst sind, ergibt sich unter Berücksichtigung der Konzentration der Lösung aus der Formel:

$$[\alpha]_D = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot p \cdot d},$$

worin  $p$  den Prozentgehalt der Lösung angibt.

---

<sup>1)</sup> Vgl. H. Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen. Braunschweig 1898.

Da einzelne Lösungsmittel das Drehungsvermögen verschieden beeinflussen, so ist es stets erforderlich, das benutzte Lösungsmittel namhaft zu machen.

**Brechungsvermögen.** Die Bestimmung des Brechungsindex, der besonders für die Beurteilung einheitlicher Körper von Wert ist, führt man am besten mit dem Pulfrichschen Refraktometer beim Licht der Natriumflamme aus, wobei man stets auf die Temperatur zu achten hat, weil der Brechungsexponent sich mit der Temperatur stark ändert, eine Tatsache, die leider bei Angaben in der Literatur nicht immer berücksichtigt ist. Am praktischsten bestimmt man den Brechungsindex bei  $+20^{\circ}\text{C}$ , den des Rosenöls bei  $+25^{\circ}\text{C}$ .

$n_{D20^{\circ}}$  bedeutet „Brechungsindex bei  $+20^{\circ}\text{C}$ , bei Natriumlicht bestimmt.“ Den Wert  $\frac{n^2 - 1}{d}$  oder  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$  (Lorenz und Lorentz)

bezeichnet man als das spezifische Brechungsvermögen, worin  $d$  gleich der Dichte oder dem spezifischen Gewicht der Flüssigkeit ist, bei derselben Temperatur bestimmt wie der Brechungsindex  $n$ . Multipliziert man das spezifische Brechungsvermögen mit dem Molekulargewichte des betreffenden Körpers, so erhält man das molekulare Brechungsvermögen,  $M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{P}{d}$  (Lorenz und Lorentz), wobei  $P$  das Molekulargewicht bedeutet.

**Löslichkeit.** Während man bei einem Teil der Riechstoffe auf genaue Löslichkeitsbestimmungen mit diesem oder jenem Lösungsmittel weniger Wert legt, benutzt man bei den ätherischen Ölen im allgemeinen mit Vorteil zu Löslichkeitsbestimmungen 60-, 70-, 80-, 90- und 95-volumprozentigen Alkohol, da man häufig schon aus der völligen oder unvollkommenen Löslichkeit auf die Beschaffenheit und Reinheit der Öle zu schließen vermag. Zur Ausführung der Bestimmung bringt man in einen graduierten Meßzylinder 0,5—1,0 cem des Öles und fügt unter Umschütteln so lange Alkohol der erforderlichen Stärke in kleinen Portionen hinzu, bis völlige Lösung eintritt. Auch bei diesen Bestimmungen muß man die Temperatur berücksichtigen, da sonst erhebliche Differenzen vorkommen können; im allgemeinen führt man die Löslichkeitsbestimmungen bei  $+20^{\circ}\text{C}$  aus.

Löst sich ein unter normalen Verhältnissen lösliches Öl nicht, so kann man bisweilen aus der Art der Trübung oder der Ausscheidung des nicht löslichen Teiles Schlüsse auf die Verfälschung ziehen. Bei Anwendung von 70-prozentigem Alkohol schwimmt Petroleum z. B. oben, während sich fettes Öl in Tropfen am Boden absetzt.

**Schmelzpunktsbestimmung.** Diese Bestimmung führt man zur Prüfung der Reinheit, zur Charakterisierung und Erkennung der Körper mittels Kapillarröhrchen in der üblichen Weise aus, wobei man sich am besten der Apparate nach Graebe oder Roth bedient; bei besonders flüchtigen Stoffen (z. B. Isoborneol) schmilzt man die kapillaren Röhrchen auch oben zu und bestimmt den Schmelzpunkt in dem zugeschmolzenen Röhrchen. Die bei Benutzung des Roth'schen Apparates abgelesenen Schmelzpunkte stimmen mit den „korrigierten“ Schmelzpunkten überein.

Der von J. Thiele<sup>1)</sup> empfohlene Apparat ist praktisch bewährt, wenn man viele Bestimmungen hintereinander zu machen hat.

**Erstarrungspunkt.** Die Bestimmung des Erstarrungspunktes kommt zwar nur für eine geringe Anzahl ätherischer Öle und Riechstoffe in Betracht, verdient aber als Wertmesser für die Qualität gerade dieser wenigen Öle, wie Anisöl, Anethol, Fenchelöl, Rautenöl und Sternanisöl, eine gewisse Beachtung.

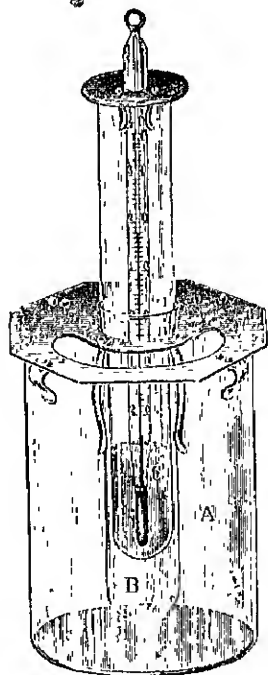


Abb. 1.

Die Bestimmung des Erstarrungspunktes geschieht in einem dem Beckmann'schen Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Gefrierpunktserniedrigung nachgebildeten Apparate (Abb. 1), der von Schimmel & Co.<sup>2)</sup> empfohlen ist und die aus der Abbildung ersichtliche Form besitzt. Das Batterieglas *A* dient zur Aufnahme der Kühlflüssigkeit oder des Kältegemisches. Das in dem Metalldeckel hängende Glasrohr *B* bildet einen Luftmantel um das Gefrierrohr *C* und verhindert das vorzeitige Erstarren des zu prüfenden Öles. Das Gefrierrohr *C* ist oben weiter und wird an der Stelle enger, wo es auf dem Rande des Rohres *B* aufliegt. Zur Fixierung von *C* sind im Rohre *B*, etwa 5 cm unter seinem oberen Ende, drei nach innen gerichtete Glaseinstülpungen angebracht. Das in halbe Grade eingeteilte Thermometer wird in einer Metallscheibe durch drei Federn, in denen es sich leicht verschieben läßt, festgehalten.

Um den Erstarrungspunkt festzustellen, füllt man das Batterieglas mit Eiswasser oder einer Kältemischung, gibt dann in das Gefrierrohr

1) Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 40 (1907), 996.

2) Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1898, 49.

eine etwa 5 cm hohe Schicht des zu untersuchenden Öles und hängt das Thermometer so in das Öl, daß es die Wandungen des Gefrierrohres nicht berührt. Nun läßt man das Öl vor Erschütterungen geschützt sich ruhig abkühlen, bis das Thermometer auf etwa  $5^{\circ}$  unter dem Erstarrungspunkt des Öles einsteht, und leitet dann durch Umrühren mit dem Thermometer und Reiben an der Gefäßwandung die Kristallisation des Öles ein, die erforderlichenfalls durch Impfen mit Kriställchen von erstarrtem Öl beschleunigt werden kann. Während des Erstarrens des Öles setzt man das Umrühren mit dem Thermometer noch so lange fort, wie es die Kristallmasse zuläßt, und läßt es dann ruhig stehen. Während der ganzen Operation beobachtet man genau das Thermometer, dessen Quecksilberladen infolge der beim Erstarren stattfindenden Wärmeentwicklung schnell steigt; die hierbei erreichte höchste Temperatur, die kurze Zeit konstant bleibt, wird als Erstarrungspunkt des Öles bezeichnet.

Um die verschiedenen Qualitäten der Öle von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus zu beurteilen, unterkühlen Schimmel & Co.<sup>1)</sup> stets folgendermaßen: Anethol auf  $+16^{\circ}$ ; Anisöl auf  $+12^{\circ}$ ; Sternanisöl auf  $+10^{\circ}$ ; Fenchelöl auf  $+3^{\circ}$ .

Über die Bestimmung des Erstarrungspunktes des Rosenöls siehe unter Rosenöl.

Siedepunkt, Siedeverhalten und fraktionierte Destillation bei gewöhnlichem und vermindertem Druck. Bei den flüssigen Riechstoffen, welche einheitliche chemische Individuen darstellen, läßt sich zur Identifizierung und Prüfung auf Reinheit die Bestimmung des Siedepunktes mit Vorteil verwerthen, während bei den aus mehr oder weniger zahlreichen, verschieden siedenden Körpern bestehenden ätherischen Ölen ein genauer Siedepunkt nicht festzustellen ist; bei diesen, die mit wenigen Ausnahmen (z. B. den schwefelhaltigen Ölen) bei gewöhnlichem Druck oberhalb  $150^{\circ}$  zu sieden beginnen, sucht man durch Bestimmung der Temperaturgrenzen, innerhalb deren die Hauptmenge überdestilliert, und gegebenenfalls durch weitere Prüfung einzelner Fraktionen nachzuweisen, ob man es mit reinen unverfälschten Produkten zu tun hat, oder nicht. Wenn letztere Methode auch etwas umständlich und zeitraubend ist, so bietet sie doch in den meisten Fällen recht brauchbare Kennzeichen für die Beschaffenheit des untersuchten Öles; bei Untersuchungen in ihrer Zusammensetzung unbekannter ätherischer Öle kann man aus dem Siedeverhalten bisweilen auch Schlüsse auf ihre Bestandteile ziehen, da bei Abwesenheit sauerstoffhaltiger Verbindungen eine Siedetemperatur von

---

1) Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1910, 153.

150—190° die Gegenwart von Terpenen, eine solche von 250—280° die von Sesquiterpenen und eine solche von über 300° die von Polyterpenen wahrscheinlich macht.

Bei der Bestimmung des Siedepunktes, zu der man die gewöhnlichen Siedekölbchen mit möglichst hoch angebrachtem Ansatzrohr benutzt, hat man besonders darauf zu achten, daß der Quecksilberfaden des Thermometers sich vollständig im Dampf der zu prüfenden Flüssigkeit befindet, was sich erforderlichenfalls durch Benutzung verkürzter Thermometer leicht erreichen läßt; man findet auf diese Weise gleich unter Vermeidung der sonst anzubringenden Korrekturen die genauen Siedepunkte. Bei der Auswahl der zu den Siedepunktsbestimmungen zu benutzenden Kölbchen beachte man die Regel: „Je höher ein Körper siedet, desto näher der Kugel muß das Kondensationsrohr angesetzt sein.“

Um ein Überhitzen der Flüssigkeit zu vermeiden, erwärmt man das Siedekölbchen bei Ausführung genauer Bestimmungen im Wasser- oder Ölbad; bei weniger empfindlichen Untersuchungen benutzt man praktischerweise Siedetrichter nach Babo, die ein schnelleres Arbeiten ermöglichen. Das bei Destillationen lästige „Stoßen“ der Flüssigkeit verhindert, man durch Hinzufügen einiger kleiner Bimssteinstückchen oder Tonscherben.

Daß bei Siedepunktangaben stets der Druck, bei dem der Siedepunkt bestimmt worden ist, angegeben werden muß, braucht kaum besonders betont zu werden, da ja der Siedepunkt vom Druck abhängig ist.

Das Siedeverhalten ätherischer Öle bestimmt man höchst selten in den gewöhnlichen Siedekölbchen; meist nimmt man mit dieser Operation gleichzeitig eine Fraktionierung des Öles vor. Wohl zu beachten ist hierbei die Tatsache, daß die Öle bei gewöhnlichem Druck meist nicht vollständig unzersetzt destillieren. Wenn man nicht aus Gründen der Zweckmäßigkeit bei einzelnen Bestimmungen etwas höher geht, destilliert man im allgemeinen nur bis 180° C bei gewöhnlichem Druck und sammelt die weiteren Fraktionen im Vakuum, wobei die Öle fast vollständig unzersetzt übergehen.

Will man bei der fraktionierten Destillation unter gewöhnlichem Druck vergleichbare Resultate erzielen, so ist es notwendig, daß man unter möglichst gleichen Bedingungen arbeitet, da das Ergebnis der fraktionierten Destillation von der Form des Kolbens, von der Schnelligkeit der Destillation und vom Luftdruck abhängig ist. Schimmel & Co.<sup>1)</sup> empfehlen daher die Anwendung Ladenburgscher Fraktionierkolben von bestimmten Dimensionen, die aus Abb. 2 ersichtlich sind, und destillieren

---

1) Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1898, 46.

so, daß das Herabfallen der einzelnen Tropfen zu beobachten ist, etwa ein Tropfen in einer Sekunde. Diese einfache fraktionierte Destillation dient häufig zur Abtrennung von Verfälschungsmitteln (Alkohol, Terpentinöl) und findet bei der Untersuchung der aus den Agurmenfrüchten gepreßten Öle, sowie von Rosmarin- und Spiköl Anwendung, von denen man die ersten 10% des Destillates auf das optische Drehungsvermögen zu prüfen pflegt.

Von den gebräuchlichen Hilfsmitteln, die sich zur Erreichung einer möglichst vollkommenen Fraktionierung bestens bewährt haben, seien der Linnemannsche Drahtnetzaufsatz und die Hempelsche Siederöhre erwähnt, von denen die letztere ihrer Einfachheit wegen den Vorzug verdient; die bei Anwendung der Hempelschen Siederöhre die bessere Fraktionierung und Kondensation der Dämpfe bewirkenden Glasperlen, deren Durchmesser man für leicht bewegliche Flüssigkeiten zu 4—5 mm, für schwer siedende und ölige zu 6—7 mm und mehr wählt, kann man nach Hantzsch<sup>1)</sup> unter Vermeidung des Glasaufsatzes in den entsprechend verlängerten und erweiterten Hals des Fraktionierkolbens bringen, wobei man das Herunterfallen der Perlen durch ein eingesetztes Platin- oder Nickeldrahtnetz verhindert. Sehr zu empfehlen ist auch die Winssingersche<sup>2)</sup> Fraktioniervorrichtung, deren dephlegmatorische Wirkung durch einen Luftstrom oder sehr langsam fließendes Wasser geregelt werden kann. Dieser Apparat hat durch Houben<sup>3)</sup> eine Verbesserung erfahren, auf die hier nur hingewiesen sein mag.

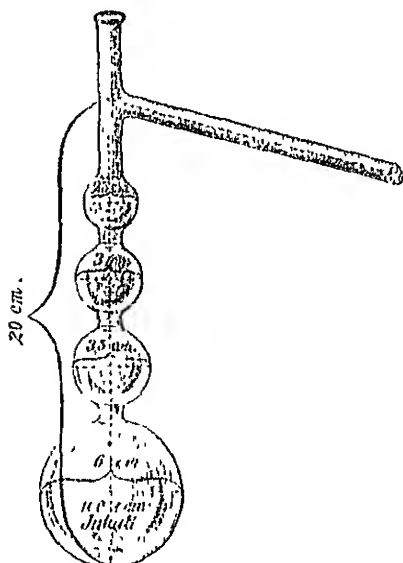


Abb. 2

Handelt es sich darum, ein Öl möglichst vollständig in seine einzelnen Bestandteile zu zerlegen, so nimmt man das Fraktionieren des Öles, um eine Zersetzung möglichst zu vermeiden, stets in einem der vollkommeneren

1) Liebigs Annalen 240 (1888), 57.

2) Berichte d. Deutschen Chem. Ges. 16 (1883), 2642.

3) Chemiker-Zeitung 28 (1904), 525.



Vakuumpapparate vor und wiederholt erforderlichenfalls die Operation mit einzelnen oder zweckentsprechend vereinigten Fraktionen, bis man eine möglichst weitgehende Trennung der einzelnen Bestandteile erreicht hat, um dann die einzelnen Fraktionen zur Ermittlung der Bestandteile weiter zu verarbeiten.

Es ist selbstverständlich, daß auch bei der Destillation im Vakuum <sup>1)</sup>, die man stets im Wasser-, Öl- oder besser Metall- (Woodsehe Legierung, Roschesches Metall) oder Luftbad vornimmt, diejenigen Destillationsgefäße die vollkommensten und brauchbarsten sind, bei denen die Dämpfe der zu destillierenden Flüssigkeit mit möglichst viel Oberfläche in Berührung kommen, bevor sie das Abflußrohr erreichen, so daß man auch hierbei die vorher erwähnten Fraktioniervorrichtungen zum Teil vorteilhaft verwenden kann. Im allgemeinen kann man sich bei dieser Destillation der gewöhnlichen Glasapparate bedienen; jedoch hat man meistens für diesen bestimmten Zweck etwas abgeänderte Formen im Gebrauch, von denen die Destillationskolben nach Lederer und vor allem nach Claisen den Vorzug verdienen, da sie am besten das Anbringen des Thermometers und des zur Aufhebung des Stoßens der siedenden Flüssigkeit dienenden Kapillarrohrs gestatten. Außerdem ist bei dem Claisenschen Kolben bei stoßweisem Sieden ein Überschleudern der Flüssigkeit in den Kühler fast unmöglich, besonders wenn man noch in das Seitenrohr gröbere Glasstücke und darüber Glasperlen einfüllt, so daß man die Vorteile der Hempelschen Kolonne mit dem Apparate verbindet.

Beim Zusammensetzen der Apparate verwende man an Stelle von Kautschukstopfen, wenn möglich, Korkstopfen, die man des besseren Dichthaltens wegen an den hervorstehenden Stellen mit Kollodium oder hochschmelzendem Paraffin überzieht oder mit einem dicken Brei aus Kleie abdichtet.

Die zur Verwendung gelangenden Destillationsvorlagen werden, je nachdem, ob das Destillat bald erstarrt oder flüssig bleibt, verschieden sein. Für den ersteren Fall empfehlen sich die direkt an den Destillationskolben angeschmolzenen oder angeschliffenen Vorlagen, wie sie von Anschütz vorgeschlagen sind. Im letzteren Falle ist hinter dem Kühler jede gewöhnliche Vorlage zu verwenden; um jedoch während der Destillation die Vorlage wechseln zu können, ohne die Destillation selbst unterbrechen zu müssen, bedarf es besonderer Vorrichtungen. Allgemein bekannt ist der Brühlsche Apparat, bei dem nur zu bemängeln ist, daß man während der Destillation

---

<sup>1)</sup> Näheres über Vakuumdestillation siehe: Anschütz und Reitter, Die Destillation unter vermindertem Druck. Bonn 1895.

keine Probe des Destillates nehmen kann, ohne die Destillation zu unterbrechen. Diesem Mangel ist bei abnehmbaren Vorlagen durch Einschalten von Dreiweghähnen abgeholfen worden, so daß diese Apparate als die brauchbarsten zu bezeichnen sind; zu ihnen gehören die von Lederer<sup>1)</sup> und von Lothar Meyer<sup>2)</sup> angegebenen Vorlagen und ähnliche.

Bei Evakuierung mit der Wasserluftpumpe erzielt man ein oft ausreichendes Vakuum, in dem ein Druck von 12—16 mm herrscht. In größeren Laboratorien benutzt man zur Evakuierung besondere maschinelle Anlagen, mit denen man ein fast vollkommenes Vakuum erreicht.

Hier sei darauf hingewiesen, daß es notwendig ist, wenn die Temperaturangaben dem beobachteten Druck entsprechen sollen, das Manometer mit dem Siedekolben unmittelbar zu verbinden und nicht erst hinter der Vorlage einzuschalten, da bei der Vakuumdestillation die Druckdifferenz zwischen Siedekolben und Vorlage ziemlich erheblich ist, worauf besonders von Rechenberg<sup>3)</sup> hingewiesen hat. Wird der Druck an der Vorlage gemessen, werden die Siedepunkte beim Druck weniger Millimeter meistens zu hoch ausfallen.

Im Anschluß hieran seien noch die ungefähren Differenzen<sup>4)</sup> mitgeteilt, die für Siedepunkte bei gewöhnlichem und bei vermindertem Druck ermittelt worden sind, und die lediglich als Anhaltspunkte dienen können.

Für Verbindungen, welche unter 760 mm Druck zwischen 100 und 150° sieden, kann man zwischen dem Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck und dem Siedepunkte unter 12 mm Druck eine Differenz von ungefähr 100° annehmen; für Siedepunkte zwischen 150 und 200° eine solche von 110°, für Siedepunkte zwischen 200 und 250° eine solche von 120°, für Siedepunkte zwischen 250 und 300° eine Differenz von 130°, für Siedepunkte zwischen 300 und 350° eine solche von 140°.

Die Destillation mit Wasserdampf, die ja allgemein bekannt ist und im Laboratorium häufig zur Trennung der ätherischen Öle von Beimengungen aus fetten Ölen, Harz usw. Verwendung findet, sei hiermit nur der Vollständigkeit wegen kurz geschildert.

Das zusammen mit Wasser im Kolben befindliche Öl wird unmittelbar oder mittelbar zum Kochen und zur Dampfbildung gebracht, oder aber das Öl wird allein in den Kolben gegeben, und es wird Wasserdampf von außen eingeführt. Um jede Zersetzungsmöglichkeit (z. B. bei

---

1) Chemiker-Zeitung 19 (1895), 751.

2) Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 20 (1887), 1834.

3) C. von Rechenberg, Theorie der Gewinnung und Trennung der ätherischen Öle durch Destillation, Seite 479. Leipzig 1910.

4) Semmler, Die ätherischen Öle, Band I, S. 31. Leipzig 1906.

leicht spaltbaren Estern) auszuschließen, benutzt man die Destillation mit Wasserdampf unter Minderdruck, da man hierbei sehr niedrige Destillationstemperaturen erreicht.

Kurz erwähnt sei auch die Destillation mit überhitztem Wasserdampf; die notwendige Apparatur kann als bekannt vorausgesetzt werden. Kennzeichnend für diese Destillationsart ist, daß der Wasserdampf dem Gemisch mit dem Öldampf wärmer ist, als der Siedetemperatur des Wassers unter dem vorhandenen Destillationsdruck entspricht, daß also der Wasserdampf weniger Wasser enthält, als er bei derselben Destillationstemperatur in gesättigtem Zustande haben würde; im Destillate ist also der Anteil an Wasser geringer. Die Überhitzungsdestillation ist wertvoll für die Destillation hochsiedender Flüssigkeiten, die auch im Vakuum ohne Wasserdampf nicht unzersetzt destilliert werden können, und die in gesättigtem Wasserdampf in zu geringer Menge verdampft werden. Ebenfalls empfiehlt sich diese Destillationsart für solche Flüssigkeiten, die ihrer Zersetzlichkeit wegen nur unter geringem Druck und bei sehr niedriger Temperatur destilliert werden können.

Auch zur Destillation von in Wasser teilweise löslichen Flüssigkeiten (Phenol, Anilin, Phenyläthylalkohol) ist die Destillation mit Überhitzung des Wasserdampfes sehr brauchbar.

**Abdampfrückstand.** Die Bestimmung des Abdampfrückstandes, die hauptsächlich bei den Ölen der Rutaceen zum Nachweis von fettem Öl, Terpentinöl und dergleichen zur Ausführung kommt, wird in der Weise vorgenommen, daß man ungefähr 5 g Öl (auf genau gewogen) in einem Schälchen auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Geruchs oder bis zur Gewichtskonstanz erwärmt. Während ein Zusatz von fettem Öl den Abdampfrückstand erhöht, vermindert ihn eine Beimischung eines anderen ätherischen Öles (Terpentinöl, Zitronenölterpene).

### b) Chemische Untersuchungsmethoden.

Die in der Industrie der Riechstoffe gebräuchlichen chemischen Untersuchungsmethoden, die als Wertmesser für die Qualität der Riechstoffe besonders geschätzt werden, sind in der überwiegenden Mehrzahl quantitative Bestimmungen, in selteneren Fällen beschränkt man sich auf die Ausführung qualitativer Proben und Farbreaktionen, welche letzteren in früherer Zeit ein allzu hoher Wert beigemessen wurde. Allmählich ist aber das Bestreben, auch an Stelle dieser nicht mehr zeitgemäßen Reaktionen genaue Methoden einzuführen, von Erfolg gewesen, und wir wenden heute qualitative Proben und Farbreaktionen nur noch in Ermangelung besserer Arbeitsweisen an. Mit der fortschreitenden Kenntnis

der Zusammensetzung der ätherischen Öle wurden die Prüfungsmethoden den Ergebnissen der Forschung gemäß ausgearbeitet. Die bei Anwendung der Methoden erhaltenen Ergebnisse sind zwar nicht immer vollkommen genau, bieten aber doch bei gleichmäßigem Arbeiten vergleichbare Werte.

Im folgenden sollen nur die Verfahren angeführt werden, die allgemein Anwendung finden, während alle diejenigen Methoden, die ganz speziellen Zwecken dienen, bei Besprechung der einzelnen Riechstoffe, zu deren Prüfung oder Wertschätzung sie ausgearbeitet sind, Erwähnung finden werden.

Bestimmung der Säurezahl, Verseifungszahl und Esterzahl. Als Säurezahl (S. Z.) bezeichnet man die Zahl, welche angibt, wie viele mg KOH zur Bindung der in 1 g Substanz enthaltenen freien Säure erforderlich sind. Die Anzahl mg KOH, welche 1 g der zu prüfenden Substanz bei der vollständigen Verseifung zu binden vermag, bezeichnet man als Verseifungszahl (V. Z.). Je nachdem man die Verseifung auf kaltem oder heißem Wege vor sich gehen läßt, unterscheidet man noch zwischen V. Z. k. und V. Z. h. Gewöhnlich wird letztere bestimmt und meist nur kurz als V. Z. bezeichnet; erstere ermittelt man besonders bei Perubalsam und Harzen. Als Esterzahl (E. Z.) bezeichnet man die Differenz von Säurezahl und Verseifungszahl.

Die Ausführung dieser Bestimmungen, die besonders für die Untersuchung der ätherischen Öle, der Ester und Balsame in Frage kommt, erfolgt in ähnlicher Weise, wie sie bei der Untersuchung von Fetten und fetten Ölen üblich ist, und zwar stellt man die Säure- und Esterzahl in einem Versuche fest. Man bringt in ein 100 ccm fassendes weithalsiges Kaliglaskölbehen etwa 1,5—2,0 g (auf cg genau gewogen) Substanz, fügt etwas Alkohol und wenige Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung

(1:100) hinzu und bestimmt durch Titration mit alkoholischer  $\frac{n}{2}$ -Kali-

lauge zunächst die freie Säure. Darauf gibt man 10—20 ccm (in besonderen

Fällen auch mehr) alkoholische  $\frac{n}{2}$ -Kalilauge hinzu, verschließt das Köhlchen

mit einem durchbohrten Stopfen, in dem sich ein als Rückflußkühler dienendes, etwa 1 m langes Glasrohr befindet, und erhitzt es 1 Stunde (manchmal auch länger, z. B. bei Menthylisovalerianat) auf dem Wasserbade; nach dem Erkalten verdünnt man den Kolbeninhalt mit etwa

50 ccm Wasser und titriert die überschüssige Lauge mit  $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure

zurück. Berechnet werden die S. Z., E. Z. und V. Z. aus dem Verbrauch an Alkali nach der Gleichung:

$$\left. \begin{array}{l} \text{S. Z.} \\ \text{E. Z.} \\ \text{V. Z.} \end{array} \right\} = \frac{28 \times \text{Anzahl der verbrauchten cem } \frac{n}{2} \text{ KOH.}}{\text{angewandte Substanz in Gramm}}.$$

Mit Hilfe der auf diese Weise ermittelten Ester- oder Verseifungszahlen berechnet man den Gehalt der untersuchten Stoffe an Estern oder gebundenen Alkoholen nach folgenden Formeln:

1. Für die Alkohole  $C_{10}H_{18}O$  (Geraniol, Linalool, Borneol usw.):

$$\frac{196 \times \text{E. Z.}}{560} = \text{Prozent Ester; (als Acetat)} \quad \frac{154 \times \text{E. Z.}}{560} = \text{Prozent Alkohol.}$$

2. Für die Alkohole  $C_{10}H_{20}O$  (Menthol, Citronellol):

$$\frac{198 \times \text{E. Z.}}{560} = \text{Prozent Ester; (als Acetat)} \quad \frac{156 \times \text{E. Z.}}{560} = \text{Prozent Alkohol.}$$

3. Für die Alkohole  $C_{15}H_{24}O$  (Santalol):

$$\frac{262 \times \text{E. Z.}}{560} = \text{Prozent Ester; (als Acetat)} \quad \frac{220 \times \text{E. Z.}}{560} = \text{Prozent Alkohol.}$$

Ohne vorherige Ermittlung der Esterzahl findet man den Prozentgehalt an Ester und Alkohol unmittelbar nach folgenden Gleichungen:

$$\text{Prozent Ester} = \frac{\text{Anzahl der verbrauchten cem } \frac{n}{2} \text{ KOH} \times \text{Molekulargewicht des Esters}}{20 \times \text{Menge des Ols in Gramm} \times \text{Basizität der Säure}}$$

$$\text{Prozent Alkohol} = \frac{\text{Anzahl der verbrauchten cem } \frac{n}{2} \text{ KOH} \times \text{Molekulargewicht des zugehörigen Alkohols}}{20 \times \text{Menge des Ols in Gramm}}$$

Wie wichtig es ist, immer unter gleichen Bedingungen zu arbeiten, wenn man vergleichbare Werte erhalten will, geht daraus hervor, daß z. B. beim Versäpfen von Aldehyde enthaltenden Ölen mit der Dauer der Einwirkung der Verbrauch an Alkali zunimmt, eine Erscheinung, die durch die Zersetzung der Aldehyde verursacht wird. Für derartige Öle läßt sich keine bestimmte Verseifungszahl feststellen.

Bestimmung des Gehaltes an freien Alkoholen durch Acetylieren. Zur quantitativen Bestimmung der in ätherischen Ölen häufig vorkommenden Alkohole, wie Borneol, Geraniol, Menthol, Citronellol und Santalol, verwendet man ihre Eigenschaft, sich mit Essigsäureanhydrid beim Erhitzen quantitativ zu Essigsäureestern umzusetzen. Bei Linalool und Terpineol erfolgt die Reaktion jedoch nicht glatt, da diese Körper beim Kochen mit Essigsäureanhydrid teilweise unter Wasserabspaltung zersetzt

werden; es ist daher auch in diesem Falle notwendig, stets unter gleichen Bedingungen zu arbeiten, wenn man einigermaßen vergleichbare Werte erhalten will.

Die Acetylierung<sup>1)</sup> wird in folgender Weise ausgeführt: 10 ccm Öl werden mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 1—2 g geschmolzenem Natriumacetat in einem mit eingeschlifffenem Kühlrohr versehenen Kölbchen (Abb. 3) 1 Stunde in gleichmäßigem Sieden erhalten. Nach dem Erkalten digeriert man den Kolbeninhalt mit etwas Wasser  $\frac{1}{4}$  Stunde auf dem Wasserbade, um das überschüssige Essigsäureanhydrid zu zersetzen, scheidet darauf nach dem Erkalten das Öl im Schütteltrichter ab und wäscht es mit Kochsalzlösung bis zur neutralen Reaktion aus. Von dem mit entwässertem Natriumsulfat getrockneten Produkt werden 1—2 g nach der S. 13 beschriebenen Methode verseift; auf sorgfältiges Neutralisieren der etwa noch vorhandenen freien Säure ist hierbei besonders zu achten. Zur Berechnung der Menge des im ursprünglichen Öl enthaltenen Alkohols aus der erhaltenen Esterzahl bedient man sich folgender Formeln, in denen  $\alpha$  die Anzahl der verbrauchten ccm  $\frac{n}{2}$ -Kalilauge,  $s$  die Menge des zur Verseifung genommenen acetylierten Öles in Grammen bezeichnet:

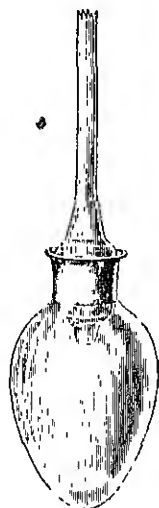


Abb. 3.

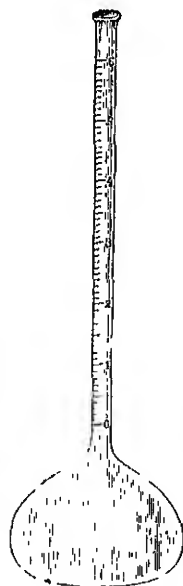


Abb. 1

1. Prozent Alkohol  $C_{10}H_{18}O$  im ursprünglichen Öl =  $\frac{\alpha \times 7,7}{s - (\alpha \times 0,021)}$
2. „ „ „  $C_{10}H_{20}O$  „ „ „ =  $\frac{\alpha \times 7,8}{s - (\alpha \times 0,021)}$
3. „ „ „  $C_{16}H_{34}O$  „ „ „ =  $\frac{\alpha \times 11}{s - (\alpha \times 0,021)}$

Bestimmung von Aldehyden und Ketonen. Eine allgemein anwendbare quantitative Bestimmungsmethode der Aldehyde und Ketone ist bisher nicht bekannt. In ätherischen Ölen, die beträchtliche Mengen von Aldehyden oder Ketonen enthalten, bestimmt man diese mit gutem

1) Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1894, 65.

Erfolge hauptsächlich nach der Bisulfitmethode von Schimmel & Co.<sup>1)</sup> oder nach dem Sulfitverfahren von Burgess<sup>2)</sup>.

Das erstere Verfahren beruht darauf, daß einige Aldehyde mit überschüssiger Natriumbisulfitlösung wasserlösliche Verbindungen geben, so daß man also den Ölen durch Schütteln mit heißer konzentrierter Natriumbisulfitlösung die Aldehyde entziehen kann; die übrigen Bestandteile der Öle scheiden sich dabei als ölige Schicht auf der Bisulfitlösung ab und können in geeigneten Kölbchen dem Volumen nach gemessen werden, wodurch die Berechnung des Aldehydgehaltes ermöglicht wird.

Die zu diesen Bestimmungen von Schimmel & Co. empfohlenen Kölbchen (Cassiakölbchen, Aldehydkölbchen) von ungefähr 100 ccm Inhalt haben einen etwa 13 cm langen Hals von 8 mm lichter Weite, der in  $\frac{1}{10}$  ccm eingeteilt ist. Der ganze Hals faßt etwas über 6 ccm; der Nullpunkt der Skala befindet sich ein wenig oberhalb der Stelle, wo der Kolben in den Hals übergeht (Abb. 4).

Zur Ausführung dieser Bestimmung pipettiert man in ein derartiges Kölbchen 10 ccm Öl, fügt die gleiche Menge einer etwa 30prozentigen Natriumbisulfitlösung hinzu, schüttelt um und stellt das Kölbchen in siedendes Wasser. Nachdem die anfangs breiige Masse flüssig geworden, fügt man nach und nach unter fortwährendem Erwärmen im Wasserbade und unter häufigem Umschütteln so viel Bisulfitlösung hinzu, bis das Kölbchen stark zu drei Vierteln gefüllt ist; dann erwärmt man noch so lange, bis keine festen Teilchen mehr in der Flüssigkeit schwimmen und die auf der Salzlösung schwimmende Ölschicht sich geklärt hat. Nach dem Erkalten füllt man mit Bisulfitlösung auf, so daß man das Volumen der Ölschicht an der Skala auf dem Halse des Kölbchens ablesen kann. Durch Subtraktion der abgelesenen Anzahl ccm der nicht aldehydischen Bestandteile von 10 findet man den Aldehydgehalt; durch Multiplikation desselben mit 10 erhält man den Prozentgehalt in Volumprozenten.

Dieses Verfahren ist besonders bei Untersuchungen von Cassiaöl, Zimtöl und Lemongrasöl anwendbar, während es bei Prüfung des Zitronenöles nur ungenaue Resultate liefert, da der Aldehydgehalt zu niedrig ist und außerdem das unlösliche Doppelsalz des Citronellals ein genaues Ablesen der Ölschicht verhindert.

Bei Ausführung der Bestimmung nach Burgess benutzt man ein 200 ccm fassendes Kölbchen, dessen Hals von 5 ccm Inhalt eine Teilung in  $\frac{1}{10}$  ccm trägt, und das außerdem einen seitlichen, bis zum Boden des

1) Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1890, 12

2) The Analyst 20 (1901), 78.

Gefäßes reichenden Tubus besitzt, der zum Einfüllen von Öl, Reagentien und Wasser dient. Größere Cassiakölbehen sind auch sehr gut für diese Bestimmung brauchbar. Burgess läßt 5 ccm Öl mit einer gesättigten Lösung von neutralem Natriumsulfit und 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzen und im Wasserbade erwärmen. Die Mischung wird wiederholt tüchtig durchgeschüttelt und das frei gewordene Alkali von Zeit zu Zeit mit verdünnter Essigsäure neutralisiert, bis die Rötung dauernd verschwunden ist. Durch Nachfüllen mit Wasser wird das Öl in den Kolbenhals gebracht und nach dem Erkalten abgelesen. Durch Multiplikation der absorbierten Ölmenge mit 20 erhält man den Prozentgehalt an Aldehyd oder Keton. Diese Methode ist besonders geeignet zur Bestimmung von Citral, Zimtaldehyd, Carvon und Pulegon; dagegen ist sie nach Schimmel & Co.<sup>1)</sup> nicht brauchbar zur Bestimmung von Anisaldehyd, Benzaldehyd und Cuminaldehyd. Demnach scheint für den glatten Verlauf der Reaktion die doppelte Bindung, sowie ihre Lage von ausschlaggebender Bedeutung zu sein.

Das rein volumetrische Verfahren von Burgess beruht auf ähnlichem Prinzip wie die von Sadtler<sup>2)</sup> vorgeschlagene Methode, nach der das bei der Einwirkung von Natriumsulfit auf Aldehyde frei werdende NaOH titrimetrisch bestimmt und dann der Gehalt an Aldehyd berechnet wird. Die Brauchbarkeit der Sadtlerschen Methode zu genauen Bestimmungen scheitert an der Unmöglichkeit, die Natriumsulfitlösung scharf zu titrieren.

Nach dem Verfahren von Benedikt und Strache<sup>3)</sup> bestimmt man den Aldehyd- oder Ketongehalt in ätherischen Ölen mit Hilfe von Phenylhydrazin, indem man das zu untersuchende Öl mit einer gewogenen Menge Phenylhydrazin erwärmt und dann das unveränderte Phenylhydrazin mit Fehlingscher Lösung oxydiert. Aus dem Volumen des hierbei aufgefangenen Stickstoffs, der aus dem nicht in Reaktion getretenen Phenylhydrazin gasförmig abgeschieden wird, berechnet sich die Menge des nicht verbrauchten Phenylhydrazins und schließlich auch die Menge des vorhandenen Ketons oder Aldehyds. Der in  $\frac{1}{10}$  Prozenten ausgedrückte Gehalt an Carbonylsauerstoff wird als Carbonylzahl bezeichnet.

Dieses Verfahren hat Smith<sup>4)</sup> insofern modifiziert, als er zum Übertreiben des Stickstoffs einen Kohlensäurestrom verwendet. Es bleibt jedoch noch abzuwarten, ob sich dieses abgeänderte Verfahren einer

---

1) Bericht von Schimmel & Co., April 1905, 104.

2) Amer. Journ. Pharm. 76 (1904), 84; Journ. Amer. Chem. Soc. 27 (1905), 1321

3) Monatshefte f. Chemie 14 (1893), 270.

4) Chem. News 93 (1906), 83. Nach Chem. Zentralbl. 1906, I. 1289.



besseren Aufnahme in der Technik zu erfreuen haben wird, als die von Benedikt und Strache angegebene Methode.

Nach einem von Rother<sup>1)</sup> ausgearbeiteten Verfahren führt man die Aldehyde und Ketone ebenfalls in Phenylhydrazone über, bringt aber das überschüssig zugesetzte Phenylhydrazin mit Jod in Reaktion und titriert das unverbrauchte Jod mit Thiosulfatlösung zurück.

**Phenolbestimmung.** Zur Bestimmung des Phenolgehaltes ätherischer Öle ist die von Gildemeister<sup>2)</sup> für Thymianöl angegebene, später auch von Umney<sup>3)</sup> für Nelkenöl empfohlene Methode für die Praxis ausreichend und, weil am schnellsten ausführbar, am meisten zu empfehlen. Man schüttelt in einer Burette ein abgemessenes Quantum (10 ccm) des zu untersuchenden Öles mit fünfprozentiger Natronlauge, wodurch man die Phenole in wasserlösliche Natriumverbindungen überführt, während die ungelöst bleibenden Nichtphenole sich beim Stehen an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammeln. Aus der Volumverminderung des Öles wird der Gehalt an Phenolen berechnet.

Nach neueren Versuchen verwenden Schimmel & Co.<sup>4)</sup> zur Bestimmung des Phenolgehaltes der Thymol und Carvacrol enthaltenden Öle (Thymianöl, Spanisch Hopfenöl) unter Benutzung einer 60 ccm haltenden Burette stets fünfprozentige Lauge, bei allen eugenolhaltigen Ölen (Nelkenöl, Bayöl, Pimentöl) dagegen ausschließlich nur dreiprozentige Lauge, weil die fünfprozentige Lauge bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eugenolnatrium lösend auf die Nichtphenole des Öles einwirkt und infolgedessen falsche Ergebnisse erhalten werden. Von den eugenolhaltigen Ölen werden 10 ccm Öl in einem 100 ccm fassenden Cassiakölbehen mit so viel dreiprozentiger Lauge versetzt, daß das Kölbchen etwa  $\frac{3}{4}$  gefüllt ist, die Mischung wiederholt kräftig durchgeschüttelt und dann aufgefüllt. Etwa an den Wandungen haftende Ölteilchen löst man durch Beklopfen und Drehen des Gefäße ab. Wenn die Laugenschicht klar geworden ist, liest man die Menge der nicht aus Phenolen bestehenden Bestandteile an der Skala ab.

Bei Untersuchung von Nelkenölen wird die Mischung im Cassiakölbehen gleichzeitig 10 Minuten lang im Wasserbade erwärmt, um das im Nelkenöl enthaltene Aceteugenol vollständig zu verseifen, das läßt die

---

1) Inaug. Dissert., Dresden 1907. Die Bestimmung der Aldehyde und Ketone zur Beurteilung ätherischer Öle.

2) Hager-Fischer-Hartwich, Kommentar zum Arzneibuch für das Deutsche Reich, 3. Ausgabe, 1892, Bd. II, 377.

3) Pharmaceutical Journal 54 (1895), 951.

4) Bericht von Schimmel & Co., April 1907, 126.

Bewertung des Nelkenöls von der gleichen Bedeutung ist wie das freie Eugenol.

Das von Schryver<sup>1)</sup> ausgearbeitete Verfahren zur Bestimmung von Phenolen in ätherischen Ölen, das allerdings nur bei den Ölen einwandfreie Resultate liefert, die ausschließlich aus Phenolen und Terpenen bestehen (z. B. Nelkenöl und Pimentöl), beruht darauf, daß Natriumamid auf Phenole in der Weise reagiert, daß der Wasserstoff der Phenolgruppe durch Natrium ersetzt wird unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniak; dieses wird an Säure gebunden und durch Titration bestimmt. Bei Ölen, welche gleichzeitig Ketone, Aldehyde und Alkohole enthalten, erhält man nach dem Schryverschen Verfahren keine brauchbaren Werte.

Es sei noch besonders hervorgehoben, daß diese Methode wegen der großen Reaktionsfähigkeit des Natriumamids mit Wasser nur bei vollkommen trocknen Ölen anwendbar ist.

Man verfährt nach Schryver folgendermaßen:

Etwa 1 g Natriumamid wird zu feinem Pulver zerrieben, zwei- oder dreimal mit etwas Benzol durch Dekantieren gewaschen und in einen 200 ccm haltenden, weithalsigen Kolben gebracht, der mit einem Scheidetrichter und einem schräg nach oben gerichteten Kühler verbunden ist. In diesen Kolben bringt man ferner 50—60 ccm thiophenfreies Benzol und kocht auf dem Wasserbade, indem man gleichzeitig von Kohlensäure befreite Luft mit einer Wasserluftpumpe durch den unter die Oberfläche der Flüssigkeit eintauchenden Scheidetrichter saugt. Nach 10 Minuten langem Kochen sind die letzten am Natriumamid etwa haftenden Spuren von Ammoniak vertrieben. Eine mit dem Kühler verbundene Vorlage beschickt man mit etwa 20 ccm Normalschwefelsäure. Hierauf läßt man eine Lösung von 1—2 g des zu untersuchenden Phenols oder ätherischen Öles in Benzol langsam durch den Scheidetrichter zu der siedenden, aus Natriumamid und Benzol bestehenden Mischung laufen, spült den Scheidetrichter mit etwas Benzol aus und saugt so lange Luft durch den siedenden Inhalt des Apparates, bis alles Ammoniak in der Vorlage absorbiert ist, wozu gewöhnlich  $\frac{5}{4}$  Stunden notwendig sind. Schließlich bestimmt man die überschüssige Schwefelsäure in der Vorlage durch Titration, wobei man Methylorange als Indikator benutzt. Das Resultat wird in Prozenten des Phenols ausgedrückt oder aber durch die „Hydroxylzahl“. Als Hydroxylzahl bezeichnet Schryver die Anzahl ccm Normalschwefelsäure, die notwendig sind, um das von 1 g der Substanz unter den obigen Bedingungen entwickelte Ammoniak zu neutralisieren.

1) Journ. Soc. Chem. Industry 18 (1899), Nr. 6.

Methylzahl. Die von Zeisel<sup>1)</sup> zur Bestimmung der Alkyloxygruppen von Phenoläthern und Säureestern ausgearbeitete Methode beruht bekanntlich auf der Überführbarkeit des Methyls (Äthyls) der  $\text{ClI}_3\text{O}$ -Gruppe ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -Gruppe) durch Jodwasserstoffsäure in Jodmethyl (Jodäthyl) und Bestimmung des aus der weißen Jodsilber-Silbernitrat-Doppelverbindung durch Zersetzen mit Wasser abgeschiedenen Jodsilbers. Benedikt<sup>2)</sup> und Grüßner haben die Anwendung dieser Methode zur Untersuchung ätherischer Öle empfohlen, die ja zum Teil obige Verbindungen als wichtige Bestandteile enthalten. Als Methylzahl bezeichnen sie die Zahl, welche angibt, wieviel mg Methyl 1 g Substanz beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure abspaltet. (Für die Berechnung muß man sich Äthyl oder Propyl durch die äquivalente Menge Methyl ersetzt denken.) Es muß besonders betont werden, daß die zur Ausführung dieser Bestimmung benutzten Öle vollständig frei von Spiritus sein müssen, da auch Äthylalkohol eine Methylzahl gibt.

Zur Bestimmung der Methylzahl werden 0,2—0,3 g des Öles mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure ( $d = 1,70$ ) im Glycerinbade bis zum Sieden erhitzt, während gewaschenes Kohlendioxyd — etwa 3 Blasen in 2 Sekunden — durch den Apparat streicht. Die bei längerem Kochen entstehenden Dämpfe von Jodmethyl (Jodäthyl) werden nach Durchleiten durch auf etwa 50—60° erwärmtes Wasser, in dem  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  g amorphen roten Phosphors suspendiert ist, in alkoholische Silbernitratlösung geleitet, worin sich dann eine weiße Doppelverbindung von Jodsilber und Silbernitrat ausscheidet; das durch Zersetzen dieser Verbindung mit Wasser gewonnene Jodsilber wird in üblicher Weise bestimmt.

Einige wichtigere Abänderungen hat das Zeiselsche Verfahren durch Gregor<sup>3)</sup> erfahren. Er verwendet an Stelle der Phosphoraufschwemmung als Waschflüssigkeit der Jodalkyl-Dämpfe, um diese von mitgerissenen Jod- und Jodwasserstoffdämpfen zu befreien, eine jedesmal frisch zu bereitende Lösung aus je einem Teil Kaliumkarbonat und arseniger Säure in 10 Teilen Wasser; ferner empfiehlt er die Beschickung der Vorlagen mit einer alkoholischen  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung und Titration des nicht gefällten Silbers nach Volhard.

Zur Bereitung der Gregorschen Silbernitratlösung werden 17 g  $\text{AgNO}_3$  in 30 ccm Wasser gelöst, diese Lösung mit absolutem Alkohol

1) Monatshette für Chemie 6 (1885), 989.

2) Chemiker-Zeitung 13 (1889), 872, 1087.

3) Monatshette für Chemie 10 (1898), 166

auf ein Liter verdünnt und die Mischung mit  $\frac{n}{10}$ -Rhodankaliumlösung eingestellt. Für jede Analyse werden von der Silberlösung 50 ccm in die erste und 25 ccm in die zweite Vorlage gebracht und mit einigen Tropfen salpetrigsäurefreier Salpetersäure versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird der Inhalt beider Vorlagen in einen 250-ccm-Meßkolben gespült, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt und durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Gefäß abfiltriert. Je 50 oder 100 ccm werden mit reiner Salpetersäure und Ferrisulfatlösung versetzt und nach Volhard titriert.

Das Gregorsche Verfahren verdient nur dann bevorzugt zu werden, wenn man viele Bestimmungen auszuführen hat; hat man nur selten einmal eine Methylzahl zu bestimmen, so wird man den gewichtsanalytischen Weg vorziehen, da die zur Gregorschen Methode notwendigen Normallösungen nur beschränkte Haltbarkeit besitzen.

### c) Untersuchung eines ätherischen Öles.

Weitere Untersuchungsmethoden, die im Laboratorium in selteneren Fällen Anwendung finden, falls man nicht ausschließlich wissenschaftlichen Arbeiten obliegt, seien im folgenden erwähnt und zum Teil durch einige Beispiele erläutert. Zu diesem Zwecke befassen wir uns mit der eingehenderen Untersuchung eines ätherischen Öles, das wir in seine Bestandteile zerlegen, um diese nach Möglichkeit zu kennzeichnen oder zu identifizieren.

Handelt es sich darum, nur einen einzelnen Bestandteil des Öles zu isolieren, so kann man in einigen Fällen durch Anwendung physikalischer Methoden allein zum Ziele gelangen, z. B. kann man den Kampfer aus Kampferöl, das Anethol aus Anisöl usw. zum großen Teil durch Abkühlen ausscheiden, wobei man eine gleichzeitige Zersetzung der übrigen Bestandteile der Öle vermeidet, die dagegen nicht ausgeschlossen ist, wenn man einen Bestandteil des Öles durch fraktionierte Destillation absondert. Gewisse paraffinartige Kohlenwasserstoffe kann man durch verdünnten Alkohol aus den ätherischen Ölen abscheiden.

Eine vollkommene Trennung der Bestandteile eines Öles, die bei eingehenderen Untersuchungen stets erforderlich ist, erreicht man nur auf chemischem Wege unter gleichzeitiger Berücksichtigung der zweckentsprechenden physikalischen Methoden, die bei der Identifizierung der Körper stets wertvolle Dienste leisten.

Zunächst bestimmt man die physikalischen Eigenschaften und Konstanten des Öles, die in den meisten Fällen durch Vergleich mit den für unverfälschte Öle aufgestellten Grenzwerten über die Beschaffenheit Aus-

kunft geben, da die gebräuchlichen Verfälschungsmittel wohl stets die eine oder die andere Konstante derartig beeinflussen, daß man auf die Verfälschung aufmerksam gemacht wird. Nach Ermittlung der elementaren Zusammensetzung wendet man dann zur Orientierung bei genügend vorhandenem Material die oben angegebenen chemischen Methoden an, um für die weitere Untersuchung immerhin beachtenswerte Hinweise auf Gruppen der Bestandteile des Öles zu gewinnen.

Haben sich bei der Prüfung positive Anhaltspunkte für das Vorhandensein dieser oder jener Gruppe von Körpern ergeben, so sucht man diese nach Möglichkeit dem Öle vor der Destillation zu entziehen, wenn durch die dazu notwendigen Operationen keine Veränderung der übrigen Bestandteile verursacht wird. Diese Abscheidung einzelner Bestandteile ist jedoch nicht immer quantitativ möglich, was bei der weiteren Verarbeitung des Öles zu berücksichtigen ist; unter Umständen wiederholt man daher auch die erforderlichen Operationen mehrere Male hintereinander. Kann man auf diese Weise keine Isolierung von Körperklassen herbeiführen, so schreitet man sofort zur Destillation des zweckmäßig vorher verseiften Öles.

Ist in dem Öle eine irgendwie bedeutende Säurezahl festgestellt, so fügt man zur Isolierung der Säuren Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaktion zu dem mit Äther verdünnten Öle hinzu, schüttelt gut durch, scheidet darauf nach Trennung der Schichten aus der wässrigen alkalischen Lösung die Säuren durch verdünnte Schwefelsäure ab und nimmt sie mit Äther auf, um sie schließlich in allgemein gebräuchlicher Weise (Wasserdampfdestillation, fraktionierte Fällung usw.) zu trennen und durch Überführen in charakteristische Verbindungen näher zu identifizieren.

Zur Abscheidung der Phenole schüttelt man die von Säuren befreite ätherische Lösung des Öles mit verdünnter Alkalilösung mehrere Male aus, zersetzt die Phenol-Alkaliverbindung durch verdünnte Schwefelsäure und trennt die Phenole mittels Äthers ab. Ihre weitere Charakterisierung geschieht durch die Schmelzpunktsbestimmung oder durch Überführen in Bromverbindungen und in die nach der Schotten-Baumannschen Methode leicht erhältlichen Benzoesäureester; auch die durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf die Phenole (in molekularen Mengen) entstehenden Phenylcarbaminsäureester sind zur Feststellung der Phenole sehr geeignet.

Bei stickstoffhaltigen Ölen schüttelt man die ätherische Lösung des Öles wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure aus, um die etwa vorhandenen basischen Bestandteile zu gewinnen. Auch durch Ausfällen in Form von Sulfaten kann man die Basen isolieren, indem man zu der abgekühlten trocknen Lösung des ätherischen Öles in Äther ein

Gemisch von 1 Volumen konzentrierter Schwefelsäure und 5—6 Volumen Äther zusetzt. In dem ausgefallten Sulfat kann man die gebundene Schwefelsäure durch Titration mit alkoholischer Kalilauge ermitteln. Die aus den Sulfaten abgeschiedenen basischen Bestandteile werden nach allgemeinen Methoden näher geprüft; besonders hingewiesen sei noch auf die fakalartig riechenden Basen Indol ( $C_8H_7N$ ) und Skatol ( $C_9H_9N$ ), die trotz ihres unangenehmen Geruchs für die Riechstoffchemie eine gewisse Bedeutung haben. Sie geben durch ihr Verhalten das beste Beispiel für die Umkehrbarkeit der physiologischen Wirkung chemischer Masse in großen und in kleinen Mengen. Indol bildet große atlasglänzende Blättchen (Smp.  $52^{\circ}$ , Sdp.  $253-254^{\circ}$ ), die in Alkohol und Äther leicht löslich sind; Skatol farblose, glänzende Blättchen [Smp.  $95^{\circ}$ , Sdp.  $265$  bis  $266^{\circ}$  (755 mm)].

Haben sich keine Basen aus dem Öle abscheiden lassen, so können Nitrile den Stickstoffgehalt hervorgerufen haben, die allerdings nur mit Schwierigkeit zu isolieren sind, wenn die übrigen Bestandteile des Öles unverändert bleiben sollen. Kommt es hierauf nicht besonders an, so kann man die Nitrile mit Alkalilauge verseifen oder durch Hydroxylamin in Amidoxime überführen.

Ist in dem Öle Schwefel oder Schwefel und Stickstoff nachgewiesen, so kann es Mercaptane, Sulfide, Polysulfide oder Senföle enthalten; die drei erstgenannten Gruppen fällt man durch Quecksilberchloridlösung in Form unlöslicher Quecksilberverbindungen aus, während man die Senföle durch Ammoniak als Thiohainstoffe abscheidet.

Die Öle, die in dieser Art behandelt sind, sind nun noch auf Ester, Lactone, Aldehyde, Ketone, Alkohole, Kohlenwasserstoffe und Oxyde zu prüfen. Den Nachweis und die Entfernung der Ester, deren Isolierung nur selten durch fraktionierte Destillation gelingt, und der Lactone erreicht man leicht durch Verseifen mit Alkalilauge, wobei im ersteren Falle neben Alkalisalzen von Säuren Alkohole entstehen, während in letzterem Falle nur Alkalisalze von Oxy Säuren gebildet werden, die man in bekannter Weise näher feststellt.

Nummehr erfolgt die Abtrennung der Aldehyde und Ketone, die man durch mehrmaliges Ausschütteln mit Bisulfitlösung, gegebenenfalls unter Zusatz von etwas Alkohol, in den meisten Fällen erreicht. Scheiden sich hierbei schwer lösliche kristallinische Doppelverbindungen aus, so reinigt man diese durch gutes Absaugen und wiederholtes Auswaschen mit Alkohol und Äther. Die in Bisulfitlauge löslichen normalen Doppelverbindungen (1 Mol. + 1 Mol.) werden durch Ausschütteln mit Äther von den nicht aldehydischen Bestandteilen befreit und im übrigen wie die

schwer löslichen Verbindungen behandelt. Aus den entstandenen normalen Bisulfitdoppelverbindungen<sup>1)</sup> lassen sich durch gelindes Erwärmen mit Säure, Alkali oder Alkalikarbonat die Aldehyde oder Ketone wiedererzeugen, die nun durch Oxydation zu Säuren oder Überführen in Oxime (siehe S. 68), Semicarbazone (siehe S. 65), Phenylhydrazone oder p-Bromphenylhydrazone (siehe S. 67), Semioxamazone, sowie Kondensation der Aldehyde zu Naphthocinchoninsäuren (siehe S. 65) näher charakterisiert werden können. An Stelle des Bisulfits kann auch das Semicarbazid in der allgemein üblichen Weise zur Abtrennung der Aldehyde und Ketone Verwendung finden, da sich diese Körper leicht aus den Semicarbazonen regenerieren lassen. Ketone, die sich nicht mit Bisulfit verbinden, wie Carvon, Fenchon, Kampfer, Menthon, führt man auch wohl unmittelbar in Oxime über.

In den nach dieser Behandlung übrig bleibenden Anteilen des Öles sind noch die Alkohole, Kohlenwasserstoffe und Oxyde nachzuweisen. Die primären und sekundären Alkohole werden durch wasserfreies Chlorcalcium, mit dem sie kristallisierte, durch Wasser zerlegbare, lose Doppelverbindungen bilden, oder nach der Phthalestersäuremethode abgeschieden und besonders nach letzterem Verfahren von den tertiären Alkoholen getrennt, die nicht mit Phthalsäureanhydrid reagieren.

Zwecks Isolierung der Alkohole mit Hilfe von Chlorcalcium verfährt man nach Bertram und Gildemeister<sup>2)</sup> folgendermaßen: Gleiche Teile Öl und staubfein gepulvertes Chlorcalcium werden sorgfältig miteinander verrieben und in einem Exsikkator einige Stunden lang an einen kühlen Ort gestellt. Die entstandene feste Masse wird alsdann zerkleinert, mit wasserfreiem Äther, Benzol oder Petroläther zerrieben, auf einem Saugfilter gesammelt und durch mehrmaliges Waschen mit Äther usw. von den nicht an Chlorcalcium gebundenen Anteilen befreit. Das so erhaltene Gemenge der Chlorcalciumverbindung mit überschüssigem Chlorcalcium wird durch Wasser zerlegt, das abgeschiedene Öl mehrmals mit warmem Wasser gewaschen und schließlich mit Wasserdampf destilliert.

Das Phthalestersäureverfahren<sup>3)</sup> beruht darauf, daß die betreffenden Alkohole beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid saure Phthalsäureester bilden, aus deren Natriumverbindungen, die in Wasser leicht

1) Bei Anwendung von Bisulfitlösung in großem Überschuß entstehen in einigen Fällen Dihydrosulfonsäurederivate, aus denen die Aldehyde oder Ketone nicht regeneriert werden können.

2) Journal f. praktische Chemie II, 53 (1896), 233; 56 (1897), 507.

3) Compt. rend. 122 (1896), 865; 120 (1898), 1725. Journal f. prakt. Chemie II, 80 (1899), 218.

löslich sind, die Alkohole rückgebildet werden können. Man verfährt in der Weise, daß man die entsprechende Fraktion des Öles mit dem gleichen Gewicht fein gepulverten Phthalsäureanhydrids und dem gleichen Volumen Benzol eine Stunde lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade kocht und den gebildeten sauren Ester durch Schütteln mit SodaaLösung extrahiert; die wässrige Lösung wird mit Äther ausgeschüttelt, mit starkem kaustischem Alkali verseift und der Alkohol mit Dampf übergetrieben oder mit Äther ausgeschüttelt.

Auch Essigsäureanhydrid kann zur Gewinnung der Alkohole Verwendung finden, zumal die beim Acetylieren (siehe S. 15) entstehenden Acetate durch fraktionierte Destillation gereinigt werden können und die Gewinnung reiner Alkohole somit möglich ist; bei den tertiären Alkoholen verläuft diese Reaktion aber nicht quantitativ. Ein vorzügliches Mittel zum Nachweis der Alkohole ist auch das Phenylisocyanat (Carbanil), durch das die Alkohole in Phenylurethane übergeführt werden, für die meistens der Schmelzpunkt charakteristisch ist. Ähnlich verhält es sich mit den nach Schotten-Baumann mit Benzoylchlorid darstellbaren Benzoessäureestern. Einige Alkohole lassen sich auch als Natriumalkoholate abscheiden. Daß man bei der Ermittlung der Alkohole auch ihr Verhalten bei der Oxydation berücksichtigt, sei nur kurz erwähnt.

Um nun schließlich die Kohlenwasserstoffe und Oxyde zu gewinnen, läßt man auf die betreffende Fraktion (gegebenenfalls auf das ursprüngliche Öl) metallisches Natrium einwirken, destilliert die Kohlenwasserstoffe und Oxyde ab und wiederholt nötigenfalls dasselbe Verfahren noch einmal mit dem Destillat, bis keine Einwirkung des Metalls mehr bemerkbar ist.

Die Trennung und Identifizierung der Kohlenwasserstoffe, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, erfolgt durch sorgfältige fraktionierte Destillation, Ermittlung der physikalischen Konstanten der Fraktionen und Herstellung von geeigneten Derivaten der Kohlenwasserstoffe.

Zur Gewinnung einiger der gebräuchlichsten Derivate seien die folgenden Vorschriften mitgeteilt. Zum Nachweise des Pinen ( $C_{10}H_{18}$ ), einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.  $155-156^{\circ}$  und dem spezifischen Gewicht 0,858 (bei  $20^{\circ}$ ), eignet sich am besten das durch Addition von Nitrosylchlorid an Pinen entstehende Pinennitroschlorid, welches man durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit einem Überschuß von in Alkohol gelöstem Piperidin oder Benzylamin umsetzt, um dann die Reaktionsprodukte durch Zusatz von Wasser abzuschcheiden; das entstandene Pinennitrolpiperidin schmilzt bei  $118-119^{\circ}$ , das Nitrolbenzyl-



amin bei  $122 - 123^{\circ}$ . Das Pinennitrosochlorid (Smp.  $103^{\circ}$ ) gewinnt man nach Wallach<sup>1)</sup>, indem man in ein durch Kältemischung gut abgekühltes Gemenge von je 5,0 g Pinenfraktion, Eisessig und Äthylnitrit (oder Amylnitrit) nach und nach 1,5 ccm rohe (33prozentige) Salzsäure einträgt. Das Nitrosochlorid scheidet sich bald kristallinisch ab. Man sammelt es auf dem Saugfilter und wäscht es mit kaltem Alkohol aus. Für einen günstigen Verlauf der Reaktion ist eine möglichst niedrige Temperatur durchaus notwendig, auch ist es vorteilhaft, nur mit kleinen Mengen zu arbeiten.

Das einzige im festen Zustande bekannte natürliche Terpen  $C_{10}H_{16}$ , das Camphen, eine weiße, kristallinische, schwach kampherartig riechende Masse vom Smp.  $50^{\circ}$  und Sdp.  $159 - 160^{\circ}$ , wird am besten durch Überführen in Isoborneol nach Bertram und Walbaum<sup>2)</sup> nachgewiesen. Zu diesem Zwecke werden z. B. 100 Teile der Camphenfraktion mit 250 Teilen Eisessig und 10 Teilen 50prozentiger Schwefelsäure unter öfterem Umschütteln 2—3 Stunden lang auf  $50 - 60^{\circ}$  erwärmt. Das hierbei gebildete Acetat scheidet man durch Wasser ab, wäscht es wiederholt und verseift es durch alkoholische Kalilauge (50:250). Nach dem Abdestillieren des Alkohols von der Verseifungsflüssigkeit scheidet man das Isoborneol durch Zusatz von Wasser zum Rückstande aus und kristallisiert es aus Petroläther um. Smp.  $212^{\circ}$  (letzterer der Sublimationsfähigkeit des Isoborneols wegen im zugeschmolzenen Kapillarrohrchen zu bestimmen).

Das Limonen ( $C_{10}H_{16}$ ), ein angenehm zitronenartig riechendes Terpen ( $d_{16^{\circ}}$  0,846, Sdp.  $175 - 176^{\circ}$ ) gibt ein charakteristisches Tetrabromid vom Smp.  $104 - 105^{\circ}$ , das man nach Wallach<sup>3)</sup> gewinnt, indem man die auf Limonen zu prüfende Fraktion mit etwa vier Teilen Eisessig verdünnt und zur gut gekühlten Lösung so lange tropfenweise Brom hinzufügt, als dieses unter Entfärbung aufgenommen wird; die nach längerem Stehen sich ausscheidenden Kristalle werden nach dem Absaugen aus Essigäther umkristallisiert.

Zur Identifizierung des Sylvestrens ( $C_{10}H_{16}$ ), eines in seinen Eigenschaften ( $d_{16^{\circ}}$  0,851, Sdp.  $176 - 177^{\circ}$ ) dem Limonen ähnlichen Kohlenwasserstoffes, ist das Dichlorhydrat<sup>4)</sup> das geeignetste Derivat. Zu seiner Gewinnung sättigt man die mit einem gleichen Volumen Äther verdünnte Fraktion mit Salzsäuregas, destilliert nach zweitägigem Stehen

1) Liebig's Annalen 245 (1888), 251; 253 (1889), 251.

2) Journal f. prakt. Chemie II, 40 (1894), 1.

3) Liebig's Annalen 239 (1887), 3.

4) Liebig's Annalen 230 (1885), 241; 239 (1887), 25.

den Äther ab und kühlt den Rückstand in einer Kältemischung. Den ausgeschiedenen Kristallbrei befreit man durch Aufstreichen auf Tonteller von öligen Beimengungen, kristallisiert ihn aus dem gleichen Gewicht Alkohol um und reinigt ihn schließlich durch fraktionierte Kristallisation aus Äther; Smp.  $72^{\circ}$ . Eine das Sylvestren kennzeichnende Farbreaktion ist folgende: Löst man Sylvestren in Essigsäureanhydrid und fügt zu der Lösung einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure, so entsteht eine prachtvolle Blaufärbung.

Ein weiteres, besonders zur Charakterisierung des Terpinens ( $C_{10}H_{16}$ ), eines cymolähnlich riechenden Körpers (Sdp. etwa  $178-180^{\circ}$ ,  $d_{15}^{\circ} 0,847$ ), und des Phellandrens ( $C_{10}H_{16}$ ), eines leicht veränderlichen Terpens ( $d_{20}^{\circ} 0,842$ , Sdp. etwa  $170-173^{\circ}$ ), dienendes Derivat ist das durch Addition von salpetriger Säure entstehende Nitrosit. Das Terpinennitrosit wird nach Wallach<sup>1)</sup> erhalten, indem man 2—3 g der entsprechenden Fraktion mit dem gleichen Volumen Petroläther verdünnt, diese Mischung auf eine wässrige Lösung von 2—3 g Natriumnitrit schichtet und die zur Zersetzung des letzteren nötige Säure in kleinen Portionen zugibt; schließlich taucht man das Gefäß einen Augenblick in ein heißes Wasserbad und läßt es dann in der Kälte ruhig stehen. Bei Gegenwart von Terpinen scheidet sich nach wenigen Stunden das in Petroläther unlösliche Nitrosit aus, das nach Beseitigung der öligen Beimengungen durch Aufstreichen auf Tonteller in Eisessig gelöst, durch Wasser wieder ausgefällt und dann aus heißem Alkohol umkristallisiert wird. Es schmilzt bei  $155^{\circ}$  und läßt sich mit Basen zu Nitrolaminen umsetzen. Das Phellandrennitrosit<sup>2)</sup> gewinnt man, indem man die mit dem doppelten Volumen Petroläther verdünnte Fraktion mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von Natriumnitrit unterschichtet und dann die entsprechende Menge Essigsäure allmählich hinzufügt. Die sich ausscheidenden Kristalle werden mit Wasser und Methylalkohol gewaschen und durch Auflösen in wenig Essigester und Ausfällen mit 60prozentigem Alkohol gereinigt. Der Schmelzpunkt des Phellandrennitrosits, das sich mit Basen nicht zu Nitrolaminen umsetzen läßt, ist je nach der Modifikation des Phellandrens sehr verschieden, er liegt für die beiden physikalisch isomeren Nitrosite des  $\alpha$ -Phellandrens bei  $113-114^{\circ}$  (nach Schieffelin  $120-121^{\circ}$ ) und  $105^{\circ}$  und für die des  $\beta$ -Phellandrens bei  $102^{\circ}$  und  $97-98^{\circ}$ .

Für das Cadinen ( $C_{15}H_{24}$ ), ein Sesquiterpen vom Sdp.  $274-275^{\circ}$  und spez. Gewicht 0,918 (bei  $20^{\circ}$ ), sind besonders das Dichlor- und

1) Liebigs Annalen 230 (1887), 36.

2) Liebigs Annalen 246 (1888), 282; Archiv d. Pharmazie 231 (1893), 298, Ann.

Dibromhydrat zur Identifizierung geeignet, die man aus den zwischen 260 und 280° siedenden Fraktionen in der beim Sylvestren (S. 26) angegebenen Art gewinnen kann. Man erhält diese Derivate auch, indem man eine Lösung des Sesquiterpens in Eisessig mit einer kalt gesättigten Eisessiglösung des betreffenden Halogenwasserstoffs versetzt. Cadinendichlorhydrat Smp. 117—118°; Cadinendibromhydrat Smp. 124—125°.

Schließlich sei noch das zur Identifizierung des Caryophyllens ( $C_{15}H_{24}$ ) gebräuchliche Verfahren erwähnt, das auf Überführung dieses Sesquiterpens (Konstanten ungefähr:  $d_{20}^0$  0,908;  $n_D^{20}$  1,450; Sdp. 258—260°) durch Wasseranlagerung in Caryophyllenalkohol ( $C_{15}H_{26}O$ ) beruht. Zu seiner Gewinnung trägt man in eine Mischung von 1000 g Eisessig, 20 g konzentrierte Schwefelsäure und 40 g Wasser so viel des Kohlenwasserstoffs (25 g) ein, als vom Säuregemisch gelöst wird, und erwärmt dann das Gemisch längere Zeit im Wasserbade. Nach Beendigung der Reaktion wird das Ganze mit Wasserdampf destilliert, wobei zunächst Essigsäure und ein dünnflüssiges Öl übergehen, während später der schwerer flüchtige, beim Abkühlen erstarrende Caryophyllenalkohol überdestilliert, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 94—96° schmilzt und durch sein Phenylurethan (Smp. 136—137°) näher charakterisiert werden kann.

Das einzige bisher in ätherischen Ölen beobachtete Oxyd, das Cineol, das in der Kälte kristallinisch erstarrt, scheidet man durch Einleiten von trockenem Bromwasserstoff in der Kälte in die mit Petroläther verdünnte Fraktion aus und regeneiert es aus der kristallinischen Bromwasserstoffverbindung durch Zersetzen mit Wasser. Auch mit Phosphorsaure, Arsensäure, Resorcin und Jodol liefert das Cineol lose Additionsprodukte, die zu seiner Abscheidung und Charakterisierung verwendbar sind.

#### d) Nachweis einiger bei ätherischen Ölen häufig vorkommender Verfälschungsmittel.

Terpentinöl. Eines der am häufigsten beobachteten Verfälschungsmittel ist das Terpentinöl, dessen Gegenwart oft schon durch den Geruch wahrgenommen werden kann und sich besonders durch Veränderungen des spezifischen Gewichtes, der Löslichkeit und des optischen Drehungsvermögens bei ätherischen Ölen bemerkbar macht; auch das Siedeverhalten der Öle wird durch Terpentinölzusatz stark beeinflusst.

In Ölen, welche Pinen nicht als normalen Bestandteil enthalten, läßt sich die Beimischung von Terpentinöl leicht dadurch nachweisen, daß man das Pinen, den Hauptbestandteil des Terpentinöles, durch fraktionierte Destillation aus ihnen abtrennt, indem man die bis etwa 160° übergehenden

Anteile besonders auffängt. Diese Fraktion benutzt man dann zur Gewinnung von Pinennitrosochlorid (Smp.  $103^{\circ}$ ), das man zur Herstellung weiterer charakteristischer Derivate (vgl. S. 25) verwendet.

Bei von Natur pinenhaltigen Ölen muß man sich darauf beschränken, die physikalischen Konstanten der niedrigst siedenden Fraktion des verfälschten Öles mit denen einer entsprechenden Fraktion eines reinen Öles zu vergleichen. Zu beachten ist, daß das Terpentinöl je nach der Herkunft rechts- oder linksdrehend ist.

An Stelle des Terpentinöls werden auch Kienöl, Harzessenz und das sogenannte Holzterpentinöl (wood turpentine) als Verfälschungsmittel in Anwendung gebracht; hauptsächlich dienen diese zuletzt genannten Öle aber als Zusatz zu Terpentinöl selbst.

Spiritus. Ein Spirituszusatz zu einem ätherischen Öle macht sich stets durch Erniedrigung des spezifischen Gewichtes bemerkbar und beeinflusst das Verhalten des Öles gegen Wasser derartig, daß in Wasser fallende Tropfen undurchsichtig und milchig getrübt werden, während unverfälschte Öle klar und durchsichtig bleiben. Die Löslichkeit der ätherischen Öle in fetten Ölen ist durch einen Alkoholzusatz ebenfalls beeinträchtigt.

Um den Spiritus zu isolieren und nachzuweisen, schüttelt man in einem graduierten Zylinder eine bestimmte Menge Öl mit Wasser durch und unterwirft die wässrige Ausschüttelung der Destillation, wobei man die zuerst übergehenden Anteile gesondert auffängt. Ist die Menge des vorhandenen Alkohols keine allzu geringe, so wird sich seine Anwesenheit in dem Destillat schon durch den Geruch, den Geschmack und die Brennbarkeit bemerkbar machen. Zur weiteren Feststellung füge man zu einer kleinen Menge des Destillates verdünnte Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaktion, erwärme das Gemisch auf  $50-60^{\circ}\text{C}$  und füge unter Umschütteln so viel einer verdünnten Lösung von Jod in Jodkalium zu, bis die Flüssigkeit eine dauernde Gelbfärbung angenommen hat. Bei Gegenwart von Alkohol scheiden sich nach einiger Zeit am Boden der Flüssigkeit kleine gelbe Flitter von Jodoform ab. Es darf nicht außer acht gelassen werden, daß auch andere flüchtige Verbindungen, z. B. Aldehyd, Äther, Essigäther, Aceton usw. unter den gleichen Bedingungen ebenfalls Jodoformbildung bewirken.

Der Gehalt an Spiritus ergibt sich annähernd aus der Zunahme der Wasserschicht beim Schütteln und läßt sich aus dem spezifischen Gewicht der Öle vor und nach dem Ausschütteln mit Wasser berechnen.

Zum Nachweis des Spiritus kann man auch das Öl selbst bis zum beginnenden Sieden erhitzen und die zuerst übergehenden Tropfen auf-

1587

(56 12) 11

11 11 11

fangen, durch ein angefeuchtetes Filter filtrieren, um das Öl zurückzuhalten, und zur Ausführung der Jodoformreaktion benutzen.

Die Gegenwart von Spiritus kann ferner durch Fuchsin in der Weise nachgewiesen werden, daß man etwa 5 ccm des zu prüfenden Öles in ein trocknes Reagensglas bringt, letzteres mit einem Bäschchen Watte verschließt, an dessen Unterseite ein Körnchen Fuchsin eingebracht ist, und dann das Öl einige Zeit auf etwa 90° erwärmt. Die entweichenden Alkoholdämpfe werden alsdann das Fuchsin teilweise lösen und dadurch eine Rotfärbung der Watte veranlassen.

**Fettes Öl.** Eine Verfälschung mit fettem Öl erkennt man an der mangelhaften Löslichkeit und der hohen Verseifungszahl des Öles. Mit fettem Öl versetzte ätherische Öle sind in 90prozentigem Alkohol nicht klar löslich und hinterlassen auf Schreibpapier einen gleichmäßig durchscheinenden dauernden Fettfleck; die einen ähnlichen Fleck hervorruufenden Agrumenöle (Bergamott-, Zitronen-, Pomeranzenöl) lösen sich in 90prozentigem Alkohol.

Zum Nachweis des fetten Öles verdampft man die ätherischen Öle auf dem Wasserbade oder unterwirft sie der Destillation mit Wasserdampf und nimmt die nicht mit Wasserdampf übergehenden Anteile mit Äther auf, den man auf dem Wasserbade verdunsten läßt. Wenn der Rückstand aus fettem Öl besteht, ist er in 90prozentigem Alkohol unlöslich; eine Ausnahme bildet das Rizinusöl, das in 90prozentigem Alkohol löslich, aber in 70prozentigem Alkohol unlöslich ist. Beim Erhitzen des Rückstandes mit saurem Kaliumsulfat entwickelt sich bei Gegenwart von fettem Öl Acrolein.

Die zwischen 180 und 200 liegenden Verseifungszahlen der fetten Öle ermöglichen eine quantitative Bestimmung des Fettzusatzes, indem man das zu prüfende Öl selbst und den Destillationsrückstand verseift.

Um die Art des zugesetzten Öles festzustellen, scheidet man die Fettsäuren ab und identifiziert sie. Dieses Verfahren führt aber nicht in allen Fällen zu einem einwandfreien Resultat.

Mit Kokosfett verfälschte Öle erstarren ganz oder teilweise im Kältegemisch.

**Cedernholz-, Copaiva- und Gurjunbalsamöl.** Diese Öle, die sich durch einen wenig hervortretenden Geruch auszeichnen, haben sich einen hervorragenden Platz unter den Verfälschungsmitteln erobert, obgleich sie ihrer physikalischen Eigenschaften wegen als Verfälschungsmittel gar nicht besonders geeignet sind und sich meist ohne große Schwierigkeit erkennen lassen. Vor allen Dingen liefern die Schwerlöslichkeit in Alkohol, das hohe spezifische Gewicht, die oberhalb 250° liegende Siedetemperatur

und die optische Drehung wichtige Hinweise auf diese Verfälschungsmittel, von denen sich auf chemischem Wege bis jetzt allerdings nur Copaivabalsamöl feststellen läßt, indem man die um  $260^{\circ}$  siedende Fraktion zur Darstellung von Caryophyllenderivaten verwenden kann.

Mineralöl, Paraffinöl und Petroleum. Ein Zusatz dieser Stoffe zu ätherischen Ölen macht sich durch die mangelhafte Löslichkeit der verfälschten Öle leicht bemerkbar. Da die Mineralöle selbst in starkem Alkohol fast unlöslich sind, lassen sie sich aus den mit Mineralöl verfälschten ätherischen Ölen mit Hilfe von starkem Alkohol leicht abcheiden und nach wiederholtem Auswaschen mit Alkohol als solche erkennen. Besonders charakteristisch ist ihr Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure, Salpetersäure und Kalilauge. Die Petroleumfraktionen von niedrigem Siedepunkt sind mit Wasserdampf leicht flüchtig, die höher siedenden jedoch nicht oder nur sehr wenig.

Über ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Mineralöl siehe unter Terpentinöl (S. 57).

Chloroform. Dieser bisweilen als Verfälschungsmittel beobachtete Körper wird aus den Ölen durch Destillation auf dem Wasserbade abgeschieden und durch die Isonitrilreaktion charakterisiert, die man in bekannter Weise derart ausführt, daß man eine kleine Menge des Destillates mit einigen Tropfen Anilin und alkoholischer Ätznatronlösung gelinde erwärmt. Bei Gegenwart von Chloroform tritt hierbei der widrige und betäubende Geruch des Isobenzonitrils auf.

Schwefelkohlenstoff. Schwefelkohlenstoff, der häufiger im Sentöl aufgelunden wurde, wird zunächst durch Destillation abgeschieden und dann durch Überführung in xanthogensaures Kalium oder Kupfer nachgewiesen.

Harz. Bei unzureichender Aufbewahrung verharzen die ätherischen Öle durch Sauerstoffaufnahme, werden schlechter löslich in Alkohol und dunkler gefärbt. Durch Rektifikation mit Wasserdampf kann man derartige Öle leicht vom verharzten Anteil befreien und wieder verwendbar machen. Absichtliche Zusätze von Harz (Kolophonium) sind beim Cassiaöl (über den Nachweis siehe S. 37) oft beobachtet worden und dienen bei anderen Ölen auch dazu, da Harze Säure- und Esterzahlen geben, einen höheren Estergehalt der Öle vorzutäuschen.

Zusätze zur Erhöhung des Estergehaltes. Neben dem eben erwähnten Zusatz von Harz finden zu diesem Zwecke außer Benzoesäure, Salicylsäure, Ölsäure hauptsächlich möglichst geruchlose Ester, namentlich mehrbasischer Säuren, Verwendung.

Ein Zusatz von Säuren wird sich schon bei Feststellung der Säurezahl bemerkbar machen, die zweckmäßigerweise stets besonders bestimmt wird. Die Isolierung der Säuren erfolgt durch Ausschütteln der Öle mit verdünnter SodaaLösung und darauf folgende Zersetzung der abgetrennten Lösung der Natriumverbindungen durch Mineralsäuren.

Der Nachweis der als Verfälschungsmittel benutzten Ester (Bernsteinsäureester, Zitronensäureester, Oxalsäureester, Phthalsäureester, Weinsäureester, Glycerinacetat und Terpinylacetat), die infolge ihres hohen spezifischen Gewichtes die Dichte der betreffenden Öle meistens auffallend beeinflussen, erfolgt durch fraktionierte Destillation und Identifizierung der bei der Verseifung der betreffenden Fraktionen erhaltenen Spaltungsprodukte.

Um bei der Prüfung von Ölen, die nach ihrem Estergehalt bewertet werden, wie Bergamottöl, Lavendelöl und Petitgrainöl, keinen zugesetzten Ester zu überschauen, haben Schimmel & Co.<sup>1)</sup> einen Prüfungsgang ausgearbeitet, bei dem die als Fälschungsmittel in Betracht kommenden Ester in zwei Gruppen geschieden werden, und zwar in Ester mit leicht flüchtigen Säuren (Glycerinacetat und Terpinylacetat) und Ester mit schwer flüchtigen Säuren (Bernsteinsäureester, Zitronensäureester, Oxalsäureester, Weinsäureester). Für die Verseifung werden nun vier getrennte Versuche angesetzt (fraktionierte Verseifung nach Schimmel & Co.<sup>2)</sup>): Das genau gewogene Öl wird im Verseifungskölbchen mit etwa 5 ccm Alkohol und einigen Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung (1:100) vermischt und durch Titration zunächst die Säurezahl bestimmt. Sodann wird der Inhalt zweier Kölbchen in bekannter Weise nach Zugabe von  $10 \text{ ccm } \frac{n}{2}$ -Kalilauge je 1 Stunde lang auf dem Wasserbade verseift.

Der Inhalt des dritten Kölbchens wird mit 20 ccm Lauge 2 Stunden lang gekocht und der des vierten Kölbchens mit 25 ccm neutralen 96prozentigen Alkohols verdünnt und mit 10 ccm Lauge 1 Stunde lang verseift. Bei hochprozentigen Ölen nimmt man 30 und 15 ccm Lauge, bei künstlichen Estern sogar 40 und 20 ccm. Nach beendigtem Sieden wird durch Einstellen in kaltes Wasser schnell gekühlt und dann sofort titriert. Beträgt die Differenz der bei der fraktionierten Verseifung erhaltenen Esterzahlen nicht mehr als 4, so hat eine Verfälschung mit Terpinylacetat, das nur langsam verseift wird, nicht stattgefunden. Bei größeren Unterschieden ist diese Verfälschung nicht ausgeschlossen. Weiterhin ist aus einer der beiden einstündigen Verseifungen die „Säure-

1) Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1910, 46, und April 1911, 151.

2) Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1911, 115.

zahl II" durch Destillation mit Wasserdampf zu bestimmen und mit der Verseifungszahl (S. Z. + E. Z.) zu vergleichen. Ist die Differenz größer als 10, so liegt eine Verfälschung mit Estern schwerflüchtiger Säuren vor, die ziemlich leicht zu ermitteln sein dürften.

Zur Feststellung der „Säurezahl II“<sup>1)</sup> wird der Inhalt eines Verseifungskölbchens, der zur Bestimmung der Säure- und Esterzahl diente, nach Zusatz einiger Tropfen  $\frac{n}{2}$ -Kalilauge zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in etwa 5 ccm Wasser gelöst und mit 2 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Durch einen kräftigen Dampfstrom werden 250 ccm innerhalb einer halben Stunde in der Weise abdestilliert, daß der Inhalt des an den Destillationsaufsatz angesetzten Verseifungskölbchens mit einer kleinen Flamme auf etwa 10 ccm gehalten wird. Weiterhin werden in gleicher Weise nochmals 100 ccm übergetrieben. Das Destillat wird nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung mit  $\frac{n}{2}$ -Kalilauge oder besser mit  $\frac{n}{10}$ -Lauge bis zur Rotfärbung titriert. Die ersten 250 ccm enthalten praktisch sämtliche flüchtige Säure, da die folgenden 100 ccm stets nur 0,1—0,2 ccm  $\frac{n}{10}$ -Lauge verbrauchen. Aus der zur Neutralisation des Gesamtdestillats erforderlichen Menge Kalilauge wird die „Säurezahl II“ für die angewandte Gewichtsmenge Öl berechnet. Die Differenz zwischen der Verseifungszahl verschiedener reiner Öle und der auf diese Weise bestimmten „Säurezahl II“ schwankte von 5—10, so daß Öle mit einer größeren Differenz als verdächtig oder verfälscht bezeichnet werden müssen.

Eine Fälschung mit Glycerintriacetat oder Terpinylacetat ist durch Destillation der Säuren nicht nachweisbar, da bei diesen die Differenz innerhalb der für reine Öle bestimmten Grenzen liegt.

Der Nachweis von Glycerinacetaten beruht auf der verhältnismäßig leichten Löslichkeit dieser Ester in Wasser. Nach Schimmel & Co.<sup>2)</sup> werden 10 ccm Öl mit 20 ccm fünfprozentigen Alkohols kräftig geschüttelt. Nach erfolgter Klärung der Schichten werden 10 ccm des möglichst klaren Filtrats nach der Neutralisation mit Kalilauge mit 5 ccm  $\frac{n}{2}$ -Kalilauge eine Stunde lang auf dem Wasserbade verseift. Ein Zusatz von 1% Glycerintriacetat erhöht den Kaliverbrauch um etwa 15 mg.

Metalle. Hier sei auch kurz die häufiger beobachtete Verunreinigung einiger ätherischer Öle durch Metallverbindungen erwähnt, die sich durch

1) Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1910, 43.

2) Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1910, 43, und April 1911, 151



Ausschütteln mit Weinstäurelösung oder durch sachgemäße Rektifikation beseitigen läßt. Zimtsaures Blei findet sich oft im Cassiaöl, das in Bleigefäßen verschickt wird. Cajeputöl enthält häufig Kupferverbindungen, die sich mit verdünnter Salzsäure leicht ausschütteln und in diesem Auszug durch Ferrocyankalium nachweisen lassen.

## II. Besondere Untersuchungsmethoden und kurze Angaben über die wichtigeren Riechstoffe.

### a) Ätherische Öle.

Ajowanöl. Aus den Früchten von *Carum Ajowan* Benth. et Hook., Umbelliferae. Fast farblos oder bräunlich;  $d_{15}^0$  0,910—0,930;  $n_D$  rechts, bis  $\mid 5^0$ ; 45—57% Phenole; löslich<sup>1)</sup> in 1—2,5 Vol. u. m. 80proz. Alkohols<sup>2)</sup>.

Angelikawurzelöl. Aus den Wurzeln von *Archangelica officinalis* Hoffm., Umbelliferae. Frisch destilliert fast farblos, später gelb bis bräunlich;  $d_{15}^0$  0,853—0,918;  $n_D$   $\mid 16^0$  bis  $\mid 41^0$ ; löslich in 3—5 Vol. u. m. 90proz. Alkohols, bisweilen mit leichter Trübung.

Anisöl. Aus den Früchten von *Pimpinella Anisum* L., Umbelliferae. Farblos oder blaßgelb;  $d_{20}^0$  0,980—0,990;  $n_D$  schwach links, bis  $\mid 5^0$ , löslich in 1,5—3 Vol. u. m. 90proz. Alkohols. Erstarrungspunkt nicht unter  $\mid 17^0$ , meist  $\mid 17^0$  bis  $\mid 19^0$ . Bei mangelhafter Aufbewahrung sinkt der Erstarrungspunkt bis unter  $0^0$ , gleichzeitig wird das Öl durch Oxydation (zu Anisaldehyd und Anissäure) und Polymerisation des Anethols schwerer als Wasser, auch wird es leichter löslich.

Den Hauptbestandteil (80—90%) des Anisöls bildet das Anethol  $C_{10}H_{12}O$ , das nach Abkühlen aus dem Anisöl auf mechanischem Wege abgetrennt werden kann. Blendend weiße kristallinische Masse oder farblose Flüssigkeit;  $d_{25}^0$  0,984—0,986;  $n_D$   $\pm 0^0$ ,  $n_{D25}^0$  1,559—1,561; Erstarrungspunkt  $21—22^0$ ; Smp.<sup>3)</sup>  $22—23^0$ ; Sdp.<sup>4)</sup>  $233—234^0$  (751 mm); löslich in 2—3 Vol. u. m. 90proz. Alkohols.

<sup>1)</sup> Die Angaben über die Löslichkeit beziehen sich in diesem Abschnitt auf  $\mid 20^0 C$ .

<sup>2)</sup> Die Alkoholstärken sind, wenn nichts anderes bemerkt ist, ausschließlich in Volumenprozenten angegeben.

<sup>3)</sup> Smp. Schmelzpunkt.

<sup>4)</sup> Sdp. Siedepunkt. Die Siedepunktangaben beziehen sich, wenn nichts anderes bemerkt ist, auf den normalen Druck und auf Bestimmungen, bei denen sich der Quecksilberfaden des Thermometers ganz im Dampf der Flüssigkeit befindet.

Baldianöl, deutsches. Aus dem Wurzelstock von *Valeriana officinalis* L., Valerianaceae. Gelbgrün bis bräunlichgelb;  $d_{15^{\circ}}$  0,920 bis 0,960;  $n_D$  —  $8^{\circ}$  bis —  $13^{\circ}$ ; S. Z. 14—50; E. Z. 50—100; löslich in 0,5—1,5 Vol. u. m. 90proz. Alkohols.

Bayöl. Aus den Blättern von *Myrcia acris* Wight, Myrtaceae. Gelb bis braun;  $d_{15^{\circ}}$  0,965—0,985;  $n_D$  links, bis —  $2^{\circ}$ . Meist nicht klar löslich in 90proz. Alkohol. Eugenolgehalt meist zwischen 59 und 66% (Bestimmung siehe S. 18). Häufiger beobachtete Verfälschungsmittel: Petroleum und Bayöl-Terpene; durch diese werden besonders das spezifische Gewicht, die Löslichkeit und der Eugenolgehalt beeinflusst.

Bergamottöl. Das aus den Schalen der reifen Früchte von *Citrus Bergamia* Risso, Rutaceae, gepresste Öl. Grün oder gelbbraun;  $d_{15^{\circ}}$  0,881—0,886;  $n_D$  —  $8^{\circ}$  bis —  $24^{\circ}$ ; löslich in 0,5 Vol. u. m. 90proz. Alkohols; Abdampfrückstand 4,75—6%. Gehalt an Linalylacetat 34—40%.

Rektifiziertes Bergamottöl, das gewöhnlich aus Abfallfrüchten gewonnen wird, ist farblos und vollständig flüchtig. Da bei der Destillation ein Teil des Esters zersetzt wird, ist es in der Regel minderwertig.

Durch die häufig vorkommende Verfälschung des Bergamottöls mit Terpentinöl, Zitronenöl und Zitronenölterpenen werden alle Konstanten erheblich verändert.

Birkenknospenöl. Aus den harzigen Blattknospen von *Betula alba* L., Betulaceae. Gelbe, dickliche Flüssigkeit, die beim Abkühlen erstarrt.  $d_{15^{\circ}}$  0,962—0,979;  $n_D$  —  $2^{\circ}$  bis —  $14^{\circ}$ ; S. Z. 1—4; E. Z. 35—75; E. Z. nach Acetylier. 140—180; löslich in 1—2 Vol. 80proz. und 0,25 Vol. 90proz. Alkohols, manchmal klar, oft aber unter Paraffinabscheidung.

Bittermandelöl. Aus den vom fetten Öle befreiten Samen von *Prunus Amygdalus* Stokes oder *Prunus Armeniaca* L., Rosaceae, durch Mazeration mit Wasser und folgende Destillation gewonnenes ätherisches Öl. Farblos oder gelb;  $d_{15^{\circ}}$  1,045—1,07, bei starkem Blausäuregehalt auch noch höher, optisch inaktiv oder nur ganz schwach aktiv, löslich in 1—2 Vol. u. m. 70proz. Alkohols. Das natürliche Öl ist stets blausäurehaltig.

Zum qualitativen Nachweis der Blausäure schüttelt man 10 bis 15 Tropfen Bittermandelöl mit einigen Tropfen 15proz. Natriumlauge, fügt einige Tropfen ferrioxydhaltiger Ferrosulfatlösung hinzu, schüttelt nochmals um und säuert mit verdünnter Salzsäure an, worauf bei Gegenwart von Blausäure die bekannte Fällung von Berlinerblau eintritt.

Von den zur quantitativen Bestimmung der Blausäure in ätherischen Ölen vorgeschlagenen Methoden hat sich folgende am besten

bewährt: Zur Lösung von etwa 1 g (genau gewogen) Bittermandelöl in der 10—20fachen Menge Alkohol fügt man 10 g chlorfreier alkoholischer Ammoniaklösung hinzu, um das Phenyloxyacetonitril aufzuschließen und somit die gesamte in dem Öl enthaltene Blausäure reaktionsfähig zu machen; nach kurzem Stehen setzt man zu der Mischung eine wässrige Lösung von 1 g Silbernitrat hinzu und säuert mit Salpetersäure an. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, sammelt man das ausgeschiedene Cyansilber auf einem gewogenen Filter, wäscht es mit Wasser aus und trocknet es bei 100° bis zum konstanten Gewicht. Bezeichnet man die angewandte Ölmenge mit s und die gefundene Menge Cyansilber mit a, so ergibt sich der Prozentgehalt des Öles an Blausäure aus der Formel:

$$\% \text{HCN} = \frac{a \cdot 20,149}{s}.$$

Blausäurefrei gemachtes Bittermandelöl ist eine farblose, optisch inaktive Flüssigkeit und entspricht reinem Benzaldehyd;  $d_{15}^0$  1,050—1,055;  $n_{D20}^0$  1,542—1,546; Sdp. 179°. Der künstliche Benzaldehyd (künstliches Bittermandelöl) hat die gleichen Eigenschaften; er löst sich in 1,5 Vol. u. m. 70proz. Alkohols.

Der künstliche Benzaldehyd wird vielfach zum Verfälschen des Bittermandelöls benutzt. Sein Nachweis gelingt in den meisten Fällen, da die Mehrzahl der künstlichen Handelspräparate größere oder kleinere Mengen organischer gechlorter Produkte von der Darstellung her enthalten, während reines natürliches Bittermandelöl stets frei von Chlorverbindungen ist, so daß also ein etwa vorhandener Chlorgehalt des Öles stets auf einen Zusatz von künstlichem Benzaldehyd zurückzuführen ist.

Der Nachweis von Chlor wird folgendermaßen geführt: Ein etwa 5×6 cm großes, fächerförmig zusammengefaltetes Stück Filtrierpapier tränke man mit dem zu untersuchenden Öle, bringe es dann in eine kleine Porzellanschale, die in einer größeren von etwa 20 cm Durchmesser steht, und zünde es an. Ein bereit gehaltenes, etwa 2 Liter fassendes, innen mit destilliertem Wasser befeuchtetes Becherglas stütze man sofort über die Flamme und lasse es nach dem Erlöschen noch eine Minute ruhig darüber stehen. Nachdem sich in dieser Zeit Anteile der Verbrennungsgase an den feuchten Wandungen des Becherglases niedergeschlagen haben, spüle man sie mit 10 ccm destilliertem Wasser ab, filtriere und prüfe das mit Salpetersäure angesäuerte Filtrat mit Silbernitratlösung auf Chlor; es darf sich weder ein Niederschlag noch eine Trübung bemerkbar machen.

Diese Prüfungsmethode ist äußerst scharf; in zweifelhaften Fällen mache man stets eine Gegenprobe mit einem notorisch reinen Öl.

Über das bittermandelölartig riechende Mirbanöl (Nitrobenzol) siehe S. 70.

Cajeputöl. Aus den frischen Blättern und Zweigspitzen verschiedener *Melaleuca*-Arten, Myrtaceae. Das Rohöl ist durch Kupfer grün gefärbt; das rektifizierte Öl ist farblos oder gelblich;  $d_{15}^0$  0,919—0,930;  $n_D$  schwach links, bis  $-30,40'$ ; löslich in 1 Vol. u. m. 80proz. Alkohols, bisweilen schon in 2,5—3,0 Vol. 70proz. Alkohols.

Calmusöl. Aus dem Wurzelstock von *Acorus Calamus* L., Araceae. Gelb bis gelbbraun;  $d_{15}^0$  0,960—0,970;  $n_D$   $+9^0$  bis  $+31^0$ ; V. Z. 6—20; löslich in etwa 0,5 Vol. u. m. 90proz. Alkohols.

Canangaöl. Aus den Blüten von *Cananga odorata* Hook. f. et Thomson, Anonaceae.  $d_{15}^0$  0,906—0,950;  $n_D$   $-17^0$  bis  $-55^0$ ; S. Z. bis 2,0; E. Z. 10—35; in 95proz. Alkohol zunächst klar löslich, bei Zusatz von mehr als 1—2 Vol. tritt meist Trübung ein.

Cardamomenöl, Ceylon. Für den Handel kommen zwei Sorten in Betracht:

1. aus den Samen und Schalen von *Elettaria Cardamomum* var.  $\beta$ , Zingiberaceae. Hellgelb;  $d_{15}^0$  0,895—0,906;  $n_D$   $+12^0$  bis  $+15^0$ ; S. Z. bis 4,0; E. Z. 25—70; löslich in 1—2 Vol. u. m. 80proz. Alkohols;

2. aus sogenannten „cardamom seeds“, den von den Fruchtschalen befreiten Samen von *Elettaria Cardamomum* var.  $\alpha$ . Hellgelb;  $d_{15}^0$  0,923 bis 0,944;  $n_D$   $+24^0$  bis  $+41^0$ ; S. Z. 1,5—4,0; E. Z. 94—150; löslich in 2—5 Vol. u. m. 70proz. Alkohols.

Cassiaöl. Chinesisches Zimtöl. Aus den Blättern und Zweigen von *Cinnamomum Cassia* Bl., Lauraceae. Gelb bis bräunlich;  $d_{15}^0$  1,055 bis 1,070; optisch inaktiv oder schwach aktiv ( $n_D$   $-1$  bis  $+6^0$ ), S. Z. 6—15, ausnahmsweise bis 20; löslich in 2—3 Vol. u. m. 70proz. Alkohols, meist mit Opaleszenz. Bei der Destillation aus einem mit niedrig angeschmolzenem Abflußrohr versehenen Fraktionsköhlchen soll die Hauptmenge des Öles zwischen 240 und 260 $^0$  übergehen; der verbleibende Rückstand soll 6 bis 8 $\%$ , höchstens 12 $\%$  betragen und von mehr breiartiger, nicht spröder Beschaffenheit sein. Letzteres ist bei Gegenwart von Kolophonium der Fall, das man nach Hirschsohn<sup>1)</sup> auch folgendermaßen nachweisen kann: Zu einer Lösung von 1 Vol. Cassiaöl in 3 Vol. 70proz. Alkohols setzt man tropfenweise bis zu 0,5 Vol. einer bei Zimmertemperatur gesättigten, frisch bereiteten Lösung von Bleiacetat in 70proz. Alkohol hinzu; bei Anwesenheit von Kolophonium entsteht hierbei ein Niederschlag. Gehalt an Zimtaldehyd 75—90 $\%$  (Bestimmung siehe S. 16). Hat man nur eine

1) Pharm. Zeitschr. f. Rußl. 20 (1890), 255.

sehr kleine Menge Zimtöl zur Verfügung, so ist das genaue Verfahren von Hanus<sup>1)</sup> zur quantitativen Bestimmung des Zimtaldehydes anzuwenden. Die Methode beruht auf der Abscheidung und gewichtsanalytischen Bestimmung des Zimtaldehyds als Semioxamazon. Die Ausführung ist folgende: 0,15—0,2 g Zimtöl werden in einem Erlenmeyerkolben von etwa 250 ccm Rauminhalt mit 85 ccm Wasser versetzt und durch Schütteln fein verteilt. Sodann fügt man etwa die anderthalbfache Menge Semioxamazid in 15 ccm heißen Wassers gelöst hinzu, schüttelt die Mischung etwa 5 Minuten lang tüchtig durch und läßt sie unter zeitweiligem Umschütteln 24 Stunden stehen; besonders während der ersten 3 Stunden ist das Umschütteln öfter zu wiederholen. Das abgeschiedene Zimtaldehydsemioxamazon wird durch einen mit Asbest beschickten, getrockneten und gewogenen Gooch-Tiegel filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen und hierauf bei 105° bis zur Gewichtskonstanz (4—5 Stunden) getrocknet. Der Prozentgehalt an Zimtaldehyd ergibt sich aus folgender Formel:

$$\frac{a \cdot 60,83}{s}$$

a = gefundenes Zimtaldehydsemioxamazon.

s = angewandte Ölmenge.

Nach Schimmel & Co.<sup>2)</sup> empfiehlt es sich bei Ausführung dieser Methode, das Öl vor dem Wasserzusatz in 10 ccm Alkohol von 95 bis 96 Volumprozenten zu lösen, um eine feine Verteilung des Öles zu erzielen und die Möglichkeit einer Umhüllung unangegriffenen Zimtaldehyds durch das Semioxamazon zu beseitigen.

Künstliches Cassiaöl siehe S. 72 unter Zimtaldehyd.

Cedernholzöl. Aus dem Holz von *Juniperus virginiana* L., Pinaceae. Nahezu farblos, dickflüssig,  $d_{16}^0$  0,943—0,961;  $\alpha_D$  —25 bis —42°; S. Z. bis etwa 1; E. Z. bis 6,5; E. Z. nach Acetylierung 26—42; löslich in 10—20 Vol. 90proz. Alkohols.

Citronellöl. Aus dem Kraute von *Cymbopogon*<sup>3)</sup> *Nardus* Rendle (Syn. *Andropogon Nardus* L.), Gramineae. Gelb bis gelbbraun. Man unterscheidet im Handel Ceylon- und Java-Citronellöl, von denen letzteres das wertvollere ist.

Ceylon-Citronellöl.  $d_{16}^0$  0,900—0,920;  $\alpha_D$  links, bis —22°; es soll sich bei 20° in 1—2 Vol. 80proz. Alkohols klar lösen und auch bei Zusatz bis zu 10 Vol. des Lösungsmittels eine höchstens opalisierende

1) Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- und Genußmittel 6 (1903), 817.

2) Bericht von Schimmel & Co., April 1904, 17.

3) Nach neuerer Nomenklatur von Stapf.

Lösung geben, die beim Stehen keine Öltröpfchen abscheiden darf (Schimmels Test). Dasselbe Verhalten gegenüber 80proz. Alkohol soll auch noch das mit 5 % russischem oder amerikanischem Petroleum versetzte Citronellöl zeigen (Schimmels verschärfter Test).

Gesamtgeraniolgehalt (Geraniol + Citronellal) mindestens 54 %. Das Citronellal wird bei dieser Prüfung mitbestimmt, da es beim Kochen (2 Std.) mit Essigsäureanhydrid quantitativ in den Essigester des Isopulegols übergeführt wird. Methyleugenol 8—10 %. Beobachtete Verfälschungsmittel: Aceton, Alkohol, Zitronenölterpene, Petroleum und Harzessenz.

Java-Citronellöl.  $d_{15}^{20}$  0,885—0,901;  $\alpha_D$  links, bis  $-5^\circ$ ; löslich in 1—2 Vol. u. m. 80proz. Alkohols. Gehalt an Geraniol + Citronellal meist über 80 %. Methyleugenol 0,8 %.

Zur Bestimmung der primären Alkohole (Geraniol usw.) allein benutzt man nach Schimmel & Co.<sup>1)</sup> ein Verfahren, das auf dem verschiedenen Verhalten von Geraniol und Citronellal zu Phthalsäureanhydrid beruht. Etwa 2 g Phthalsäureanhydrid und 2 g des zu untersuchenden Öles werden mit 2 ccm Benzol 2 Stunden in einem Acetylierungskolben (S. 15) auf dem Wasserbade erwärmt, dann erkalten gelassen und mit 60 ccm wässriger  $\frac{n}{2}$ -Kalilauge 10 Minuten geschüttelt. Nach dieser Zeit ist alles Anhydrid in neutrales phthalsaures Kalium und der saure Geraniol-ester in sein Kaliumsalz übergeführt worden. Das überschüssige Alkali wird nun mit  $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure zurücktitriert.

Um den Citronellalgehalt zu ermitteln, benutzt man das Verfahren von Dupont und Labaune<sup>2)</sup>, das darauf beruht, daß man das Citronellal zunächst in das Oxim überführt, hierauf das Öl acetyliert und dann die Esterzahl des acetylierten Öles bestimmt. Beim Kochen des oximierten Oles mit Essigsäureanhydrid geht das Citronellaloxim in Citronellsäurenitril über, das auch in der Hitze gegen Alkali beständig ist, so daß durch die Verseifung nur die Menge der vorhandenen Ester festgestellt wird. Man verfährt folgendermaßen: 10 g Citronellöl werden zunächst bei gewöhnlicher Temperatur 2 Stunden mit einer Hydroxylaminlösung geschüttelt, die man durch Vermischen der Lösungen von 10 g Hydroxylaminchlorhydrat und 12 g Kaliumcarbonat in je 25 g Wasser hergestellt hat. Das oximierte trockne Öl wird hierauf acetyliert. Aus der Esterzahl des acetylierten Öles ergibt sich der Gehalt an Alkohol  $C_{10}H_{18}O$ .

1) Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1899, 20; Oktober 1912, 39.

2) Berichte von Roux-Bertrand Fils, April 1912, 3; Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1912, 38.

und durch Subtraktion vom sogenannten Gesamtgeraniol der an Citronellal. Der nur geringen Unterschiede der Molekulargewichte wegen kann bei der Berechnung die Umwandlung des Citronellals unberücksichtigt bleiben.

Cognacöl. Ein Produkt der Gärungstätigkeit der Weinhefe, das dem Wein (von *Vitis vinifera* L., Vitaceae) und dem Cognac sein Aroma verleiht. Aus der Weinhefe durch Destillation gewonnen.  $d_{15^{\circ}}$  0,872 bis 0,890; schwach links- oder rechtsdrehend; S. Z. 29 bis über 100; E. Z. 140—250; löslich in 1,5—5,0 Vol. 80proz. Alkohols.

Künstliches Cognacöl besteht aus Estern höherer Fettsäuren, besonders Capryl- und Caprinsäureäthylester.

Copaivabalsamöl. Von *Copaifera officinalis* L. und anderen Arten dieser Gattung. Leguminosae. Farblos bis gelblich;  $d_{15^{\circ}}$  0,886 bis 0,920;  $\alpha_D - 2^{\circ}$  bis  $- 35^{\circ}$ ; S. Z. bis 12; E. Z. bis 3; löslich in 5 bis 10 Vol. 95proz. Alkohols.

Corianderöl. Aus den Früchten von *Coriandrum sativum* L., Umbelliferae. Farblos oder schwach gelblich;  $d_{15^{\circ}}$  0,870—0,885;  $\alpha_D + 8^{\circ}$  bis  $+ 13^{\circ}$ ; S. Z. bis 5,0; E. Z. 3,0—21,0; löslich in 2—3 Vol. u. m. 70proz. Alkohols.

Cubebenöl. Aus den Beerenfrüchten von *Piper Cubeba* L., Piperaceae. Hellgrün bis blaugrün;  $d_{15^{\circ}}$  0,915—0,930;  $\alpha_D - 25$  bis  $- 43^{\circ}$ ; einige Öle lösen sich in gleichen Teilen, andere erst in 10 Vol. 90proz. Alkohols.

Cypressenöl. Aus den Blättern und jungen Zweigen von *Cupressus sempervirens* L., Pinaceae. Gelblich. Deutsche Destillate:  $d_{15^{\circ}}$  0,88—0,90;  $\alpha_D + 4$  bis  $+ 18^{\circ}$ ; S. Z. 1,5—3,0; E. Z. 13—22; E. Z. nach dem Acetylieren 36—51; löslich in 2—7 Vol. 90proz. Alkohols u. m., bisweilen mit geringer Trübung. Französische Öle:  $d_{15^{\circ}}$  0,868 bis 0,884;  $\alpha_D + 12^{\circ}$  bis  $31^{\circ}$ ; S. Z. bis 2,0; E. Z. 3—14; E. Z. nach dem Acetylieren 9—32; löslich in 4—7 Vol. 90proz. Alkohols, zuweilen mit geringer Trübung.

Dillöl. Aus den Früchten von *Anethum graveolens* L., Umbelliferae. Farblos oder gelb;  $d_{15^{\circ}}$  0,895—0,915;  $\alpha_D + 70$  bis  $+ 82^{\circ}$ ; 40—60  $\frac{1}{10}$  Carvon; löslich in 4—9 Vol. 80proz. Alkohols u. m.

Elemiöl. Aus dem Harzsaft von *Canarium luzonicum* (Miq.) A. Gray, Burseraceae. Farblos oder hellgelb;  $d_{15^{\circ}}$  0,870—0,914;  $\alpha_D + 35$  bis  $+ 53^{\circ}$ ; S. Z. bis 1,5; E. Z. 4—8; löslich in 0,5—5 Vol. 90proz. Alkohols.

Estragonöl. Aus dem blühenden Kraut von *Artemisia Dracunculus* L., Compositae. Farblos bis gelbgrün;  $d_{15^{\circ}}$  0,900—0,945;  $\alpha_D + 2$  bis  $+ 9^{\circ}$ ; S. Z. bis 1,0; E. Z. 1—9; löslich in 6—11 Vol. 80proz. Alkohols u. m.

Eukalyptusöl. Von den vielen Eukalyptusölen ist das aus den Blättern von *Eucalyptus Globulus* Labill. (Myrtaceae) gewonnene das bekannteste und bevorzugteste. Hellgelb oder grünlich;  $d_{15} 0,910-0,930$ ;  $n_D^{20} + 1^0$  bis  $+ 15^0$  (bisweilen kommen auch Öle vor, die fast inaktiv sind); löslich in 2—4 Vol. u. m. 70proz. Alkohols. Das Öl wird oft mit minderwertigen, linksdrehenden Ölen, die viel Phellandren enthalten, verfälscht; besonders ist das Öl von *Eucalyptus amygdalina* Labill. als Verfälschungsmittel beliebt. Auf die Gegenwart von Phellandren prüft man, indem man das mit dem doppelten Volumen Petroläther verdünnte Öl mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von Natriumnitrit versetzt und dann Essigsäure in kleinen Portionen hinzufügt; bei Gegenwart von Phellandren bilden sich in der Petrolätherschicht flockige Ausscheidungen von Phellandrennitrit.

Zur quantitativen Bestimmung des Eukalyptols (Cineols) im Eukalyptusöl haben Schimmel & Co.<sup>1)</sup> ein Verfahren ausgearbeitet, das endlich dem Mangel an einer wirklich brauchbaren, zuverlässigen Methode abhilft und sich seiner einfachen Ausführung wegen leicht eingeführt hat. Es beruht auf der Eigenschaft des Resorcins, mit Eukalyptol ein kristallinisches Additionsprodukt zu bilden, das in sehr konzentrierter (50 prozentiger) Resorcinlösung löslich ist. Um eine Abscheidung des Resorcin-Additionsproduktes zu verhindern, muß man von vornherein einen Überschuß von Resorcinlösung anwenden. Die Ausführung der Bestimmung geschieht auf folgende Weise: 10 ccm des Öles werden in einem 100 ccm fassenden Cassiakölbchen mit so viel 50 prozentiger Resorcinlösung versetzt, daß das Kölbchen zu etwa  $\frac{4}{5}$  gefüllt ist. Die Mischung wird 5 Minuten lang tüchtig durchgeschüttelt und die nicht in Reaktion getretenen Anteile des Öles durch Nachfüllen von Resorcinlösung in den Kolbenhals gebracht und dem Volumen nach bestimmt. Durch Subtraktion dieses Volumens von 10 erhält man den Cineolgehalt des Öles, der dann durch Multiplikation mit 10 in Volumprozenten ausgedrückt wird.

Sehr cineolreiche Öle verdünnt man zweckmäßig vorher mit dem gleichen Volumen Terpentinöl, da sonst die Möglichkeit vorliegt, daß das Cineolresorcin auskristallisiert und die ganze Flüssigkeit zum Erstarren bringt, wodurch die Bestimmung vereitelt wird.

Das Ablesen des Ölvolumens geschehe erst, wenn die Resorcinlösung sich vollständig oder nahezu vollständig geklärt hat.

Diese Methode bedarf bei Ölen, die viel sauerstoffhaltige Körper (Alkohole, Aldehyde) enthalten, einer Abänderung, da obige Körper eben-

1) Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1907, 31.



falls von der Resorcinlösung aufgenommen werden und die Resultate dann zu hoch ausfallen. In diesen Fällen benutzt man daher zur Cineolbestimmung nicht das ursprüngliche Öl, sondern nur die Cineolfraktion. Nach Schimmel & Co.<sup>1)</sup> werden hierzu 100 cem Öl aus einem Laburgschen Dreikugelskolben in der Weise destilliert, daß in der Sekunde etwa 1 Tropfen übergeht. In der zwischen 170 und 190° siedenden Fraktion bestimmt man den Cineolgehalt in der oben angegebenen Weise und rechnet ihn auf das ursprüngliche Öl um. Die Fehler betragen hierbei höchstens 2 %.

Über Cineol (Eukalyptol) siehe S. 64.

Fenchelöl. Aus den Früchten von *Foeniculum vulgare* Gaertn., Umbelliferae. Farblos oder schwach gelb;  $d_{15}^{\circ}$  0,965—0,977;  $n_D^{20}$  +11° bis +20°, selten höher (bis +24°); löslich in 6—8 Vol. 80proz. Alkohols, eventuell mit Trübung; löslich in 1 Vol. 90proz. Alkohols. Erstarrungspunkt im allgemeinen nicht unter +5°.

„Fichtennadelöle“. Unter diesem Namen faßt man die Wasserdampfdestillate aus Nadeln, jungen Zweigen und einjährigen Fruchtzapfen der Abietineen zusammen. Der Geruch ist balsamisch und erfrischend. Als Verfälschungsmittel kommt für diese Öle hauptsächlich Terpentinöl in Betracht, dessen Nachweis durch fraktionierte Destillation und Vergleich der Destillate mit entsprechenden Fraktionen normaler Öle erbracht werden kann, da bei den mit Terpentinöl verschnittenen Ölen die bis 160 oder 170° übergehenden Anteile erheblich größer sind als bei unverfälschten Ölen. Für den Handel sind wichtig:

Edeltannennadelöl. Aus Nadeln und Zweigspitzen von *Abies alba* Miller (*A. pectinata* D. C., *A. excelsa* Lk.). Farblos;  $d_{15}^{\circ}$  0,867—0,886;  $n_D^{20}$  —20° bis —60°; S. Z. bis 2,0; Estergehalt 4,5—11 % (als Bornylacetat berechnet); löslich in 4—7 Vol. u. m. 90proz. Alkohols, zuweilen mit geringer Trübung.

Edeltannenzapfenöl (Templinöl). Aus den einjährigen Fruchtzapfen derselben Art. Farblos; im Geruch etwas an Zitronen und Pomeranzen erinnernd;  $d_{15}^{\circ}$  0,851—0,870;  $n_D^{20}$  —60° bis —84°; Estergehalt 0,5—6 % (als Bornylacetat berechnet); löslich in 5 bis 8 Vol. u. m. 90proz. Alkohols, zuweilen mit Trübung.

Fichtennadelöl, sibirisches. Aus Nadeln und jungen Zweigspitzen von *Abies sibirica* Ledeb. Farblos;  $d_{15}^{\circ}$  0,905—0,925;  $n_D^{20}$  —37° bis —43°;

1) Bericht von Schimmel & Co., April 1908, 45. Vgl. auch Wiegand und Lehmann, Chem.-Zeitg. 32 (1908), 109.

S. Z. bis 2,5; Estergehalt 29—40% (als Bornylacetat berechnet); löslich in 0,5—1,0 Vol. 90 proz. Alkohols.

Latschenkieferöl (Krummholzöl). Aus Nadeln und jungen Zweigspitzen von *Pinus montana* Miller (*P. Pumilio* Haenke, *P. Mughus* Scop.) Farblos;  $d_{15^{\circ}}$  0,859—0,875;  $n_D$  —3° 50' bis —15° 20'; Estergehalt 3—8% (als Bornylacetat berechnet); löslich in 4,5—8 Vol. 90 proz. Alkohols u. m.

Galgantöl. Aus den Wurzeln von *Alpinia officinarum* Hance, Zingiberaceae. Grünlichgelb;  $d_{15^{\circ}}$  0,915—0,921;  $n_D$  —1° 30' bis —5° 30'; löslich in 0,5 Vol. 90 proz. und 10—25 Vol. 80 proz. Alkohols.

Geraniumöl. Aus den Blättern verschiedener *Pelargonium*-arten, Geraniaceae. Farblos, grünlich oder bräunlich;  $d_{15^{\circ}}$  0,890—0,907,  $n_D$  —6° bis —16°; S. Z. 3—12; E. Z. 34—99; E. Z. nach dem Acetylieren 206—233, entsprechend 67,0—77,6% Gesamtgeraniol; löslich in 3 Vol u. m. 70 proz. Alkohols (bisweilen unter Paraffinabscheidung) Besonders erwähnenswerte Verfälschungsmittel: Benzoesäureester und Palmarosaöl, dessen Nachweis sehr schwer zu führen ist.

Guajakholzöl. Aus dem als *Palo balsamo* im Handel befindlichen Holz von *Bulnesia Sarmienti* Lor., Zygophyllaceae. Zähes, dickflüssiges, bei gewöhnlicher Temperatur langsam zu einer kristallinischen, weißen bis gelblichen Masse erstarrendes Öl.  $d_{30^{\circ}}$  0,965—0,975;  $n_D$  —3 bis —8°, S. Z. bis 1,5; E. Z. nach dem Acetylieren 100—153; löslich in 3—5 Vol 70 proz. Alkohols

Guijunbalsamöl. Aus dem Balsam (Wood oil) verschiedener *Dipterocarpus*-arten. Dipterocarpaceae. Gelb;  $d_{15^{\circ}}$  0,918—0,930,  $n_D$  —35° bis —130°, S. Z. bis 1,0; E. Z. bis 8,0; E. Z. nach Acetylierung 6—10, löslich in 7—10 Vol. 95 proz. Alkohols.

Ingweröl. Aus dem Rhizom von *Zingiber officinale* Roscoe, Zingiberaceae. Grünlichgelb,  $d_{15^{\circ}}$  0,875—0,888;  $n_D$  —25° bis —45°, selbst in 95 proz. Alkohol meist nur trübe löslich<sup>1)</sup>

Irisöl. Aus dem Rhizom von *Iris germanica* L., *Iris pallida* Lam und *Iris florentina* L., Iridaceae. Bei gewöhnlicher Temperatur gelblich weiße oder gelbe Masse; Smp. 40—50°,  $n_D$  schwach rechts; S. Z. 204 bis 236, entspricht 83—96% Myristinsäure, E. Z. 2—10, Irongehalt 5—15%.

Das von Schimmel & Co. in den Handel gebrachte flüssige Irisöl, das nur die wohlriechenden Bestandteile des Oles enthält, hat folgende

1) Das spezifische Gewicht des Ingweröls steigt bisweilen bis zu 0,897, während die Drehung gleichzeitig abnimmt (bis zu —18° 36'); diese Abweichungen hängen vielleicht mit der Herkunft zusammen.

Konstanten:  $d_{15^{\circ}} 0,93-0,94$ ;  $\alpha_D + 14^{\circ}$  bis  $+ 30^{\circ}$ ; S. Z. 1-8; E. Z. 20-40; löslich in 1-1,5 Vol. 80proz. Alkohols u. m.

Jasminblütenöl. Von *Jasminum grandiflorum* L., Oleaceae.  $d_{15^{\circ}} 0,920-1,015$ ;  $\alpha_D - 1^{\circ}$  bis  $+ 4^{\circ} 15'$ ; E. Z. 155-270. Den Gehalt an Jasmon bestimmt man nach Hesse<sup>1)</sup> annähernd quantitativ in der Weise, daß man den hochsiedenden Anteil des Öles mit Semicarbazid behandelt, das nicht gebundene mit Wasserdampf von dem nicht flüchtigen Jasmonsemicarbazon abtreibt, letzteres mittels verdünnter Schwefelsäure zerlegt und das überdestillierte Keton wägt.

Zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Indols<sup>2)</sup> versetzt man das rohe Jasminblütenöl mit etwa 10 % Pikrinsäure und erwärmt es damit bis auf 50-60°, bis der beim Zusetzen der Pikrinsäure entstehende Niederschlag sich gelöst hat. Nach dem Erkalten mischt man die Lösung, aus der sich bereits Indolpikrat ausgeschieden hat, mit reichlichen Mengen Petroläther, wobei Indolpikrat und der größte Teil der unverbrauchten Pikrinsäure ausgefällt werden. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und mit Ammoniak oder Sodaaflösung vorsichtig erwärmt, die Lösung nach dem Erkalten mit Äther extrahiert, und der Verdampfungsrückstand der ätherischen Lösung mit Wasserdampf übergetrieben. Man erhält dadurch das gesamte, im Jasminblütenöl enthaltene Indol (etwa 2,5 %) in fast völlig reinem Zustande.

Kamillenöl, deutsches. Aus den Blüten von *Matricaria Chamomilla* L., Compositae. Tief dunkelblau, bei sorgloser Aufbewahrung unter dem Einfluß von Licht und Luft grün bis braun.  $d_{15^{\circ}} 0,922-0,956$ ; S. Z. 9,0-50; E. Z. 3-33. Beim Abkühlen erstarrt das Öl butterartig. In 95proz. Alkohol meist nur unter mehr oder weniger starker Paraffinabscheidung löslich.

Kamillenöl, römisches. Aus den Blüten oder der ganzen Pflanze von *Anthemis nobilis* L., Compositae. Hellblau, allmählich grün bis braungelb werdend.  $d_{15^{\circ}} 0,905-0,918$ ;  $\alpha_D - 2^{\circ} 30'$  bis  $- 3^{\circ}$ ; S. Z. 1,5-14,0; E. Z. 214-317; löslich in 6-10 Vol. 70proz. Alkohols, bisweilen unter Trübung.

Kampferöl. Aus allen Teilen, hauptsächlich den unterirdischen Wurzelstämmen, von *Cinnamomum Camphora* Fr. Nees et Ebermaier (*Laurus Camphora* L.), Lauraceae. Normales Kampferöl, wie es durch Destillation gewonnen wird, bildet eine breiartige Masse oder eine mehr oder weniger mit Kampfer durchsetzte Flüssigkeit. Gewöhnlich kommt

1) Berichte d. Deutschen Chem. Ges. 82 (1899), 2619,

2) Berichte d. Deutschen Chem. Ges. 82 (1899), 2612.

das nach dem Abfiltrieren und Abpressen des Kampfers übrig bleibende Öl als Kampferöl in den Handel, welches immerhin noch große Mengen Kampfer aufgelöst enthalten kann. Die Eigenschaften des außerordentlich viele chemische Körper enthaltenden Handelsöls sind sehr schwankend; man unterscheidet unter den Rohölen weißes Kampferöl (spezifisches Gewicht bis etwa 0,890) und schwarzes oder rotes Kampferöl (spezifisches Gewicht meist von 0,900 bis über 1,00). Letzteres dient hauptsächlich zur Safrölfabrikation, bei der man als Abfallprodukte leichtes Kampferöl ( $d_{15}^0$  meist zwischen 0,870 und 0,940) und schweres Kampferöl ( $d_{15}^0$  meist zwischen 0,940 und 0,970) erhält. Die technisch wichtigsten Bestandteile des Kampferöls sind der Kampfer (S. 68) und das Safröl (S. 71). Zur Bestimmung des Kampfergehaltes im Kampferöl ist von H. Loehr<sup>1)</sup> folgende Methode ausgearbeitet worden, zu deren Ausführung jedoch mindestens 300 g erforderlich sind. Das etwa bereits durch Ausfrieren von einem Teil des Kampfers befreite Öl trennt man durch Destillation in 3 Fraktionen; I. bis 195°; II. 195—220°; III. über 220°. Die erste und dritte Fraktion enthält keinen Kampfer; die zweite Fraktion kühlt man zur Abscheidung des Kampfers 1 Stunde lang im Kältegemisch gut ab, saugt den ausgeschiedenen Kampfer scharf ab und preßt ihn dann 1/2 Stunde lang zwischen Filtrierpapier. Das abgesaugte Öl fraktioniert man nun von neuem, nimmt die Fraktion von 205—220° heraus und behandelt sie wiederum so wie oben, jedoch preßt man den abgeschiedenen Kampfer jetzt nur 20 Minuten. Zur vollständigen Isolierung des Kampfers sind 5 Destillationen notwendig, bei denen man die Fraktion von 205—220° gesondert auffängt und den Kampfer, wie angegeben, isoliert.

Kirschlotheöl. Aus den Blättern von *Prunus Laurocerasus* L., Rosaceae, durch Mazeration mit Wasser und folgende Destillation gewonnenes Öl farblos;  $d_{15}^0$  1,045—1,066;  $n_D$  meist inaktiv; löslich in 1—2 Vol. 70proz. Alkohols; S. Z. 1,6—2,8; Blausäuregehalt 0,4—8,0 %.

Krauseminzöl. Aus dem Kraut von *Mentha viridis* L., Labiatae farblos, gelb oder grünlichgelb;  $d_{15}^0$  0,920—0,940;  $n_D$  —31° bis —52°; S. Z. bis 2,0; E. Z. 18—36, Carvongehalt (Sulfitmethode) 12—60 %; löslich in 1,0—1,5 Vol. 80proz. Alkohols u. m. Öle russischer Herkunft enthalten nur wenig Carvon, dafür aber reichlich Linalool.  $d_{15}^0$  0,883—0,889;  $n_D$  —23° bis 26°; S. Z. etwa 1; E. Z. 15—25; Carvongehalt 5—10 %; Linaloolgehalt etwa 50—60 %; löslich in 2—3 Vol. 70proz. Alkohols.

Kummelöl. Aus den Früchten von *Carum Carvi* L., Umbelliferae. Farblos, beim Stehen an der Luft mit der Zeit gelb werdend;  $d_{15}^0$  0,907 bis

1) Chemiker-Zeitung 25 (1901), 292.

0,918;  $\alpha_D + 70^\circ$  bis  $+ 80^\circ$ ; löslich in 2—10 Vol. u. m. 80proz. Alkohols. Der Hauptbestandteil (50—60 %) des Kümmelöls ist das Carvon  $C_{10}H_{14}O$ , bisweilen auch Carvol genannt. Frisch farblos, an der Luft allmählich gelb werdend;  $d_{15^\circ} 0,963$ — $0,966$ ;  $\alpha_D + 57^\circ$  bis  $+ 60^\circ$ ;  $n_{D20^\circ} 1,497$ — $1,500$ ; Sdp.  $230^\circ$  (755 mm),  $91^\circ$  (5—6 mm); löslich in 15—20 Vol. u. m. 50proz. Alkohols, löslich in 1,5—2,0 Vol. u. m. 70proz. Alkohols. Das Carvon besitzt die Eigenschaft, mit Schwefelwasserstoff eine kristallisierte Verbindung zu geben, aus der man es durch Kochen mit alkoholischem Kali zurückbilden kann, um es durch folgende Wasserdampfdestillation in reinem Zustande zu gewinnen. Mit Bisulfit (Lösung) bildet Carvon keine Doppelverbindung; sein Verhalten zu neutralem Natriumsulfit ermöglicht dagegen, das Carvon quantitativ zu bestimmen. Um Carvon nachzuweisen, stellt man das Oxim dar, das, wenn es aus optisch aktivem Carvon gewonnen ist, bei  $72^\circ$  schmilzt; gleiche Mengen d- und l-Carvoxim geben inaktives Carvoxim vom Smp.  $92$ — $93^\circ$ .

Lavendelöl. Aus den Blütenständen von *Lavandula vera* De Candolle, Labiatae. Gelblich oder gelblichgrün;  $d_{15^\circ} 0,882$ — $0,896$ ;  $\alpha_D - 3^\circ$  bis  $- 9^\circ$ ; löslich in 2—3 Vol. u. m. 70proz. Alkohols, bisweilen mit geringer Opaleszenz. Gehalt an Linalylacetat 30—40 % und mehr. (Bestimmung siehe S. 13.) Die am häufigsten zum Verfälschen von Lavendelöl benutzten Öle sind Terpentinöl, Rosmarinöl, Spiköl und spanisches Lavendelöl; ein Zusatz dieser Öle zu Lavendelöl beeinflusst besonders das spezifische Gewicht, die optische Drehung und die Löslichkeit; natürlich wird auch der Estergehalt des Lavendelöls durch Zusatz dieser Öle verringert. Von Verfälschungsmitteln, die zuweilen zur Erhöhung des Estergehaltes benutzt werden, sind folgende festgestellt worden. Bernstein säureester, Benzoesäureester, Phthalsäureester, Salicylsäureester und Zitronensäureäthylester; die entsprechenden Säuren lassen sich in den Verseifungsflüssigkeiten leicht nachweisen. Auch Terpinylacetat ist als Verfälschung beobachtet worden.

Das englische Lavendelöl unterscheidet sich von dem französischen durch seinen niedrigen Estergehalt und durch seinen größeren Reichtum an Cineol.  $d_{15^\circ} 0,881$ — $0,904$ ;  $\alpha_D - 1^\circ$  bis  $- 10^\circ$ ; Linalylacetat 5 bis 10 %; löslich in 2—3 Vol. 70proz. Alkohols, bei weiterem Zusatz oft mehr oder weniger starke Opaleszenz.

Lemongrasöl. Das hauptsächlich im Handel befindliche ostindische Öl wird aus dem Kraute von *Cymbopogon*<sup>1)</sup> *fleuosus* Stapf

1) Nach neuerer Nomenklatur von Stapf.

(*Andropogon Nardus* var. *flexuosus* Hack.) gewonnen. Gramineae. Rötlichgelb bis braunrot;  $d_{15}^0$  0,895—0,905;  $\alpha_D + 1^0$  bis  $-5^0$ ; löslich in 2—3 Vol. 70proz. Alkohols, bei weiterem Zusatz zuweilen leichte Trübung. Citralgehalt nach der Bisulfitmethode (S. 16) bestimmt 70—85  $\frac{0}{100}$ . Als Verfälschungsmittel wurden Aceton, Citronellöl und Kokosfett beobachtet.

Das westindische Lemongrasöl aus dem Kraute von *Cymbopogon*<sup>1)</sup> *citralus* Stapf (*Andropogon citralus* D. C.), Gramineae, unterscheidet sich von dem vorigen besonders durch seine geringe Löslichkeit und durch das meistens niedrigere spezifische Gewicht.

Liebstocköl. Aus den Wurzeln von *Levisticum officinale* Koch, Umbelliferae. Gelb bis braun;  $d_{15}^0$  1,00—1,049;  $\alpha_D$  inaktiv oder bis  $+6^0$ , löslich in 2—3,5 Vol. 80proz. Alkohols.

Linalool. Aus dem Holze verschiedener Arten der Gattung *Bursera*, Burseraceae. Farblos bis gelblich;  $d_{15}^0$  0,875—0,891,  $\alpha_D - 3^0$  bis  $-14^0$  und auch  $+3^0$  bis  $+8^0$ ; V. Z. 1—42; löslich in 1,5—2 Vol u. m. 70proz. Alkohols.

Macis- und Muskatnußöl. Aus dem Samenmantel oder den Samen von *Myristica fragrans* Houttuyn, Myristicaceae. Die Öle besitzen ähnliche Eigenschaften und sind kaum voneinander zu unterscheiden.

Macisöl. Farblos oder gelblich, später rötlichgelb;  $d_{15}^0$  0,890—0,930,  $\alpha_D + 10^0$  bis  $+22^0$ ; löslich in 3 Vol. u. m. 90proz. Alkohols.

Muskatnußöl. Farblos;  $d_{15}^0$  0,865—0,925;  $\alpha_D + 8^0$  bis  $+30^0$ ; löslich in 0,5—3 Vol. u. m. 90proz. Alkohols.

Majoranöl. Aus dem Kraut von *Origanum Majorana* L., Labiatae. Gelb oder grünlichgelb;  $d_{15}^0$  0,890—0,910;  $\alpha_D + 5^0$  bis  $+22^0$ ; V. Z. 10—30; löslich in 1—2 Vol. u. m. 80proz. Alkohols.

Mandarinöl. Aus den Fruchtschalen von *Citrus madurensis* Loureiro, Rutaceae, durch Pressen gewonnenes Öl. Goldgelb, schwach bläulich fluoreszierend;  $d_{15}^0$  0,854—0,859;  $\alpha_D + 65^0$  bis  $+75^0$ ; V. Z. 6—12; Abdampfückstand 2,4—3,5  $\frac{0}{100}$ ; trüb löslich in 7—10 Vol 90proz. Alkohols.

Nelkenöl. Aus den getrockneten Blütenknospen von *Eugenia caryophyllata* Thunb., Myrtaceae. Farblos bis gelblich, mit der Zeit dunkler werdend;  $d_{15}^0$  1,044—1,070;  $\alpha_D$  bis  $-1^0 35'$ ; löslich in 1—2 Vol u. m. 70proz. Alkohols. Eugenolgehalt 78—95  $\frac{0}{100}$  und höher.

Das aus den Nelkenstielen destillierte Öl hat ein spezifisches Gewicht von 1,040—1,067 bei 15 $^0$  C und einen Eugenolgehalt von 85 bis

1) Nach neuerer Nomenklatur von Stapf.

95<sup>0</sup>/<sub>10</sub>; das optische Verhalten und die Löslichkeit sind dieselben wie bei Nelkenöl.

Reines Eugenol hat folgende Eigenschaften: Farblos oder gelblich;  $d_{15}^{20}$  1,071—1,074;  $n_D^{20}$  1,541—1,542; Sdp. 250—252<sup>0</sup> unter teilweiser Zersetzung; löslich in 5—6 Vol. u. m. 50proz. Alkohols, in 2—3 Vol. u. m. 60proz. Alkohols. Benzoyl-eugenol Smp. 69—70<sup>0</sup>.

Die Bestimmung des Eugenolgehaltes in Nelkenölen führt man der Einfachheit wegen in der S. 18 beschriebenen Weise unter Verwendung 3prozentiger Natronlauge aus.

Für genauere Bestimmungen ist das verbesserte Thomssche<sup>1)</sup> Verfahren ausgearbeitet, das bis auf etwa 1<sup>0</sup>/<sub>10</sub> genaue Ergebnisse liefert und es ermöglicht, auch das als Ester im Öle enthaltene Eugenol mit zu bestimmen. Die Vorschrift ist folgende:

5 g Nelkenöl werden mit 20 g Natronlauge (15proz.) übergossen und auf dem Wasserbade  $\frac{1}{2}$  Stunde lang erwärmt. Auf der Flüssigkeit scheidet sich alsbald die Sesquiterpenschicht ab. Der Inhalt des Becherglases wird noch warm in einen kleinen Scheidetrichter mit kurzem Abflußrohr gegeben und die sich gut und bald absetzende warme Eugenolnatronlösung in das Becherglas zurückgegeben. Das im Scheidetrichter zurückbleibende Sesquiterpen wäscht man zweimal mit je 5 cem Natronlauge (15proz.) und vereinigt diese mit der Eugenolnatronlösung. Hierauf gibt man zu letzterer 6 g Benzoylchlorid und schüttelt um, wobei sich unter starker Erwärmung die Bildung des Benzoyl-eugenols sogleich vollzieht. Die letzten Anteile unangegriffenen Benzoylchlorids zerstört man durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten filtriert man die über dem erstarrten Ester befindliche Flüssigkeit ab, spült mit 50 cem Wasser die etwa auf das Filter gelangten Kriställchen in das Becherglas zurück und erwärmt, bis der Kristallkuchen wieder ölig geworden ist. Man läßt nach sanftem Umschütteln abkühlen, filtriert die überstehende klare Flüssigkeit ab und wäscht in gleicher Weise noch zweimal mit je 50 cem Wasser den wieder geschmolzenen Kuchen aus. Das noch feuchte, von Natriumsalz und überschüssigem Natron freie Benzoyl-eugenol wird sogleich mit 25 cem Alkohol von 90 Gewichtsprozent übergossen, auf dem Wasserbade unter Umschwenken erwärmt, bis Lösung erfolgt ist. Man setzt das Umschwenken des vom Wasserbade entfernten Becherglases so lange fort, bis sich das Benzoyl-eugenol in feinkristallinischer Form ausgeschieden hat. Das ist nach wenigen Minuten der Fall. Man kühlt nunmehr auf eine Temperatur von 17<sup>0</sup> ab, bringt den Niederschlag auf

1) Archiv der Pharmazie 241 (1903), 592.

ein Filter von 9 cm Durchmesser und läßt das Filtrat in einen graduierten Zylinder einlaufen. Es werden bis gegen 20 cm desselben mit dem Filtrate angefüllt werden; man drängt die auf dem Filter im Kristallbrei noch vorhandene alkoholische Lösung mit so viel Alkohol von 90 Gewichtsprozent nach, daß das Filtrat im ganzen 25 cm beträgt, bringt das noch feuchte Filter mit dem Niederschlag in ein Wäagegläschen (letzteres war vorher mit dem Filter bei 101° getrocknet und gewogen) und trocknet bei 101° bis zum konstanten Gewicht. (Von 25 cm 90proz. Alkohols werden bei 17° C 0,55 g reines Benzoyl Eugenol gelöst, welche Menge dem Befunde hinzugezählt werden muß.)

Bezeichnet a die gefundene Menge Benzoesäureester, b die angewandte Menge Nelkenöl (gegen 5 g), und filtriert man 25 cm alkoholischer Lösung vom Ester unter den oben erläuterten Bedingungen ab, so findet man den Prozentgehalt des Nelkenöls an Eugenol nach der Formel:

$$\frac{4100 (a \div 0,55)}{67 \cdot b}$$

Für die Bestimmung des im Nelkenöl enthaltenen freien Eugenols gibt Thoms folgende Vorschrift:

5 g Nelkenöl werden in 20 g Äther gelöst und diese Lösung in einem Scheidetrichter schnell mit 20 g 15proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Die Eugenolnatriumlösung bringt man hierauf in ein Becherglas, wäscht den die Sesquiterpene enthaltenden Äther noch zweimal mit je 5 g Natronlauge der gleichen Stärke nach, erwärmt die vereinigten alkalischen Lösungen zum Austreiben des gelösten Äthers schwach auf dem Wasserbade und benzoyliert sodann in der gewöhnlichen Weise.

Orangenblütenöl oder Neroliöl. Aus den frischen Blüten der bitteren Orange, *Citrus Bigaradia* Risso, Rutaceae. Gelblich, bläulich fluoreszierend;  $d_{15}^0$  0,870—0,881;  $n_D^{20}$  1° 30' bis 1° 40'; V. Z. 20—70; löslich in 1—2 Vol. 80proz. Alkohols, beim Verdünnen meist Opaleszenz bzw. Trübung infolge Paraffinabscheidung, die alkoholische Lösung des Öles zeigt eine blauviolette Fluoreszenz, die durch die Gegenwart von Anthranilsäuremethylester bedingt ist.

Zur quantitativen Bestimmung des Anthranilsäuremethylesters, der zwar nur in geringer Menge im Neroliöl enthalten, aber für den Geruch doch von besonderem Einfluß ist, haben A. Hesse und O. Zeitschel<sup>1)</sup> eine Methode ausgearbeitet, die auf der Beobachtung beruht, daß Anthranilsäuremethylester mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Äther einen Niederschlag von Anthranilsäuremethylestersulfat

1) Berichte d. Deutschen Chem. Gesellschaft 34 (1901), 297.



gibt; diese Eigenschaft des Esters war auch von H. Walbaum<sup>1)</sup> zur Reinigung der Verbindung benutzt worden. Das Verfahren von Hesse und Zeitschel, das noch 0,1 % quantitativ zu bestimmen ermöglicht, ist folgendes: Das Öl wird in 2—3 Teilen trocknen Äthers gelöst, die Lösung in einer Kältemischung auf mindestens 0° abgekühlt und dann unter stetem Umrühren tropfenweise ein kaltes Gemisch von 1 Vol. konzentrierter Schwefelsäure mit 5 Vol. Äther zugefügt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Der Niederschlag, der den gesamten Anthranilsäuremethylester als Sulfat enthält, wird auf einem Filter gesammelt und mit trockenem Äther bis zur Geruchlosigkeit ausgewaschen. Darauf wird er in Wasser gelöst (etwa ungelöst bleibende, harzige Anteile bringt man durch Zusatz von Alkohol in Lösung oder Suspension<sup>2)</sup>) und die Lösung mit  $\frac{n}{2}$ -Kalilauge bis zur Rotfärbung titriert (Phenolphthalein als Indikator). Aus der Menge der verbrauchten Kalilauge läßt sich die Menge der gebundenen Schwefelsäure oder das Gewicht des vorhandenen gewesenen Anthranilsäuremethylestersulfats berechnen. Dann wird die Lösung mit überschüssiger alkoholischer  $\frac{n}{2}$ -Kalilauge auf dem Wasserbade  $\frac{1}{2}$  Stunde erhitzt und die unverbrauchte Kalilauge mit  $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure zurücktitriert. Aus der beim Verseifen gebrauchten Anzahl cem  $\frac{n}{2}$ -Kalilauge (a) und der angewandten Substanz (s) läßt sich der Prozentgehalt (x) des Öles nach der folgenden Gleichung berechnen:

$$x = \frac{100 \cdot a \cdot 0,0755}{s}$$

Bestand der Sulfatniederschlag im wesentlichen aus reinem Anthranilsäuremethylestersulfat oder dem Sulfat eines ähnlichen Körpers, so verhält sich die Anzahl der bei beiden Operationen verbrauchten cem Kalilauge wie 2:1. Wird bei der Verseifung weniger Kalilauge verbraucht, als diesem Verhältnis entspricht, so ist auf die Gegenwart einer nicht verseifbaren Base, Pyridin usw. zu schließen.

Ein anderes zur quantitativen Bestimmung des Anthranilsäuremethylesters von E. Erdmann<sup>3)</sup> ausgearbeitetes Verfahren beruht auf der Eigenschaft dieses Esters, als primäre aromatische Base Azofarbstoffe zu bilden.

1) Journ. f. prakt. Chemie II, 59 (1899), 350.

2) Journ. f. prakt. Chemie II, 64 (1901), 246.

3) Berichte d. Deutschen Chem. Gesellschaft 35 (1902), 27.

Man titriert die diazotierte, auf ein bestimmtes Volumen eingestellte Lösung des Anthranilsäuremethylesters mit einer alkalischen Lösung von  $\beta$ -Naphthol, wobei der entstehende Farbstoff ausfällt. Durch die Tüpfelprobe läßt sich der Endpunkt der Reaktion erkennen. Die Gegenwart von Methylanthranilsäuremethylester, der bei der Reaktion in die Nitrosoverbindung übergeht, beeinträchtigt die Bestimmung nicht.

Origanumöl oder Spanisch Hopfenöl. Aus dem Kraut verschiedener *Origanum*-Arten, Labiatae. Goldgelb bis dunkelbraun;  $d_{15}^{\circ}$  0,915—0,980; Phenolgehalt mindestens 60%; löslich in 2—3 Vol. 70proz. Alkohols.

Palmarosaöl (auch indisches oder türkisches Geraniumöl genannt). Aus dem Kraute von *Cymbopogon*<sup>1)</sup> *Martini* Stapf (*Andropogon Schoenanthus* Flück. et Hanb., non L.), Gramineae. Farblos oder hellgelb;  $d_{15}^{\circ}$  0,887—0,900;  $n_D^{20}$  + 6° bis —3°; löslich in 1,5—3 Vol. 70proz. Alkohols; V. Z. 14—50; E. Z. nach dem Acetylieren nicht unter 225; Gesamtgeraniol bis 94,8%.

Patchouliöl. Aus den Blättern von *Pogostemon Patchouli* Pellet., Labiatae. Gelblich<sup>2</sup> oder grünlichbraun bis dunkelbraun;  $d_{15}^{\circ}$  0,966 bis 0,995;  $n_D^{20}$  —50° bis —68°; löslich in 1 Vol. 90proz. Alkohols. Importierte Öle verhalten sich oft abweichend ( $d_{15}^{\circ}$  0,950—0,980;  $n_D^{20}$  —50° bis —61°; löslich in 3—7 Vol. 90proz. Alkohols). Diese Öle aber verfälscht; sie gleichen in ihren Eigenschaften nämlich einer Mischung aus hier destilliertem Patchouliöl und Cedernholzöl oder Cubebenöl.

Perubalsamöl siehe S. 74.

Petersiliensamenöl. Aus den Früchten von *Petroselinum sativum* Hoffm., Umbelliferae. Farblos, gelblich oder gelblichgrün;  $d_{15}^{\circ}$  1,043 bis 1,101;  $n_D^{20}$  schwach links; löslich in 4—8 Vol. u. m. 80proz. Alkohols.

Petitgrainöl. Aus den Blättern und Zweigen von *Citrus Bigaradia* Risso, Rutaceae. Gelblich;  $d_{15}^{\circ}$  0,886—0,900;  $n_D^{20}$  + 5° bis —2° 45'; S. Z. bis 2,0; E. Z. 106—163, entspr. 37—57% Linalylacetat; löslich in 1—1,5 Vol. 80proz. Alkohols; die verdünnte Lösung bisweilen opalisierend; die meisten Öle lösen sich auch schon in 2—4 Vol. 70proz. Alkohols, oft mit Opaleszenz.

Pfefferminzöl. Aus dem blühenden Kraute von *Mentha piperita* L., Labiatae. Farblos, gelblich oder grüngelb. Von den verschiedenen Handelssorten sind folgende die wichtigsten:

Englisches oder Mitcham-Pfefferminzöl.  $d_{15}^{\circ}$  0,900—0,912;  $n_D^{20}$  —21° bis —33°, verestertes Menthol (als Menthylacetat) 3—21%;

1) Nach neuerer Nomenklatur von Stapf.

Gesamtmenthol 48—68<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; löslich in 2—4 Vol. u. m. 70 proz. Alkohols, die verdünnte Lösung opalisiert bisweilen.

Amerikanisches Pfefferminzöl.  $d_{15}^0$  0,900—0,920;  $\alpha_D$  —18<sup>0</sup> bis —34<sup>0</sup>; verestertes Menthol 3—10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; Gesamtmenthol 48—63<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Einige Öle lösen sich erst in 0,5 Vol. u. m. 90 proz. Alkohols, andere schon in 3—5 Vol. 70 proz. Alkohols; die Lösung in 70 proz. Alkohol ist meist keine vollkommene, da bei weiterem Zusatz des Lösungsmittels Opaleszenz bis Trübung eintritt.

Japanisches Pfefferminzöl wird aus dem Kraute von *Mentha arvensis* D. C. var. *piperascens* Holmes gewonnen und bildet in normalem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur eine halb feste, mit Mentholkristallen durchsetzte Masse. Den im Handel befindlichen Ölen ist meistens ein Teil des Menthols entzogen, so daß sie infolgedessen in ihren Eigenschaften stark schwanken.

Die einzelnen Handelsorten lassen sich durch die physikalische und chemische Untersuchung nicht immer mit Sicherheit voneinander unterscheiden; Geruch und Geschmack leisten dem Kenner in dieser Beziehung oft bessere Dienste.

Über die Bestimmung veresterten Menthols und des Gesamtmenthols siehe S. 13 und 14.

Menthol siehe S. 69.

Das Menthon bestimmt man im Pfefferminzöl, indem man es zu Menthol reduziert und dann nochmals den Mentholgehalt in oben beschriebener Weise ermittelt. Zur Ausführung der Bestimmung verdünnt man 15 cem Pfefferminzöl mit 60—70 cem Alkohol, trägt in die Mischung nach und nach 5—6 g Natrium ein und erhitzt sie einige Zeit am Rückflußkühler zum Sieden. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, säuert mit Essigsäure an, trennt das Öl im Scheidetrichter von der wässrigen Flüssigkeit und wäscht es mehrmals aus. In dem entwässerten Öl wird dann durch Acetylieren der Mentholgehalt festgestellt. Aus der Differenz des Mentholgehaltes des ursprünglichen und des mit Natrium und Alkohol behandelten Öles berechnet sich der Menthongehalt nach der Formel:  $\frac{m \cdot 154}{156} = \%$  Menthon, worin m die Menge des durch die Differenzbestimmung gefundenen Menthols bedeutet.

Pimentöl. Aus den getrockneten, unreifen Beeren von *Pimenta officinalis* Lindl., Myrtaceae. Gelb bis bräunlich;  $d_{15}^0$  1,024—1,055;  $\alpha_D$  schwach links; Phenolgehalt 65—80<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; löslich in 1—2 Vol. u. m. 70 proz. Alkohols.

Poleiöl. Aus dem frischen Kraut von *Mentha Pulegium* L., Labiatae. Gelb bis rötlichgelb;  $d_{15}^0$  0,930—0,950;  $\alpha_D$  —15<sup>0</sup> bis —25<sup>0</sup>; Pulegon-

gehalt 80—94<sup>0</sup>/<sub>10</sub> (Sulfitmethode); löslich in 4—7 Vol. 60proz. Alkohols u. m. und in 1,5—2,5 Vol. 70proz. Alkohols u. m.

**Pomeranzenöl**, bitter. Aus den Fruchtschalen der bitteren Pomeranze, *Citrus Bigaradia* Risso (Rutaceae), gepreßtes Öl. Gelb bis gelbbraun;  $d_{15^{\circ}}$  0,852—0,857;  $\alpha_{D20^{\circ}}$  + 89<sup>0</sup> bis + 94<sup>0</sup> 1);  $\alpha_D$  der ersten 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub> des Destillates höher als  $\alpha_D$  des ursprünglichen Öles; nicht klar löslich in 90proz. Alkohol; Abdampfrückstand 3—5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

**Pomeranzenöl**, süß. Aus den Schalen frischer Früchte der süßen Pomeranze (Apfelsine), *Citrus Aurantium* Risso (Rutaceae), durch Pressung gewonnenes Öl. Gelb bis gelbbraun;  $d_{15^{\circ}}$  0,848—0,853;  $\alpha_{D20^{\circ}}$  + 95<sup>0</sup> bis + 98<sup>0</sup> 1);  $\alpha_D$  der ersten 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub> des Destillates (vgl. S. 9) nicht oder nur wenig niedriger als  $\alpha_D$  des ursprünglichen Öles; nicht klar löslich in 90proz. Alkohol; Abdampfrückstand 1,5—4,2<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

**Quendelöl**. Aus dem Kraut von *Thymus Serpyllum* L., Labiatae. Farblos bis goldgelb;  $d_{15^{\circ}}$  0,890—0,920;  $\alpha_D$  — 10<sup>0</sup> bis — 21<sup>0</sup>; löslich in jedem Verhältnis in 90proz. Spiritus.

**Rainfarnöl**. Aus dem blühenden Kraut von *Tanacetum vulgare* L., Compositae. Gelblich, allmählich braun werdend;  $d_{15^{\circ}}$  0,925—0,940;  $\alpha_D$  + 24<sup>0</sup> bis + 34<sup>0</sup>; löslich in 2—4 Vol. 70proz. Alkohols, die verdünnte Lösung bisweilen opaleszierend.

**Rautenöl**. Aus dem Kraut verschiedener *Ruta*-Arten, besonders von *Ruta graveolens* L., Rutaceae. Farblos bis gelb, meistens fluoreszierend;  $d_{15^{\circ}}$  0,833—0,847; löslich in 2—4 Vol. 70proz. Alkohols, bisweilen mit Opaleszenz. Erstarrungspunkt + 5<sup>0</sup> bis + 10<sup>0</sup>, algerische Öle sind manchmal noch nicht bei — 15<sup>0</sup> fest.

**Rosenöl**. Aus den Blüten von *Rosa damascena* Miller, Rosaceae. Hellgelb;  $d_{30^{\circ}}$  0,849—0,863 (bezogen auf Wasser von 15<sup>0</sup>).  $\alpha_D$  — 1<sup>0</sup> bis — 4<sup>0</sup>;  $n_{D25^{\circ}}$  1,452—1,464; wegen seines Paraffingehaltes nicht klar löslich in 90proz. Alkohol, S. Z. 0,5—3,0; E. Z. 7—16; Gesamtgeraniolgehalt (Geraniol + Citronellol) 66—74<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, ausnahmsweise bis 76<sup>0</sup>/<sub>10</sub> (Bestimmung siehe S. 14). Erstarrungspunkt + 18<sup>0</sup> bis + 23,5<sup>0</sup>, als Erstarrungspunkt bezeichnet man beim Rosenöl die Temperatur, bei der sich beim langsamen Abkühlen des Öles Stearopten (Paraffinkristalle) abzuschneiden beginnt. Stearoptengehalt 17—21<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

1) Wird die Drehung bei einer unter 20<sup>0</sup> liegenden Temperatur bestimmt, so sind für jeden Temperaturgrad 14,5 Minuten von dem gefundenen Werte abzuziehen; wird die Bestimmung bei einer über 20<sup>0</sup> liegenden Temperatur ausgeführt, so sind der gefundenen Zahl 13,2 Minuten für jeden Temperaturgrad hinzuzuzählen, um den Drehungswinkel für + 20<sup>0</sup> C zu finden.

Man bestimmt den Erstarrungspunkt in der Weise, daß man etwa 10 ccm Rosenöl in ein Probierrohr von 15 mm Durchmesser füllt und in das Öl ein Thermometer so eintaucht, daß es, ohne die Wand zu berühren, frei schwebt. Nach gelindem Erwärmen (mit der Hand) und gutem Umschütteln überläßt man das Öl ruhig der langsamen Abkühlung bis zum Erscheinen der ersten Kriställchen.

Um den Stearoptengehalt des Rosenöls zu bestimmen, erwärmt man 50 g des Öles mit 500 g 75proz. Spiritus auf 70–80° und kühlt die Mischung dann auf 0° ab, wobei sich das Stearopten nahezu quantitativ ausscheidet. Zur weiteren Reinigung sammelt man es auf einem Filter und behandelt es von neuem mit 200 g 75proz. Alkohol in gleicher Weise. Diese Operation wiederholt man so lange, bis das Stearopten vollständig geruchlos geworden ist; hierzu reicht meistens eine zweimalige Behandlung des rohen Stearoptens aus.

Verfälschten Rosenölen wird häufig Walrat beigemischt, um den Erstarrungspunkt des Öles auf der normalen Höhe zu erhalten. Da das Rosenölstearopten ein Kohlenwasserstoff ist, läßt sich die Gegenwart von Walrat, das sich bei obiger Bestimmung mit dem Stearopten ausscheiden würde, leicht durch Verseifen des abgeschiedenen Stearoptens mit alkoholischer Kalilauge ermitteln; die Verseifungszahl des Walrats ist 108.

Rosmarinöl. Aus den Blättern von *Rosmarinus officinalis* L., Labiatae. Farblos oder schwach grünlichgelb;  $d_{15^{\circ}}$  0,900–0,920;  $n_D^{20}$  rechts<sup>1)</sup> bis  $+15^{\circ}$ ,  $n_D$  der ersten 10% des Destillates ebenfalls rechts (vgl. S. 9); löslich in 0,5 Vol. u. m. 90proz. Alkohols. Zum Verfälschen von Rosmarinöl ist Kampferöl sehr beliebt; es beeinflußt das Diehungsvermögen und das Siedeverhalten des Rosmarinöles meistens derartig, daß es leicht festgestellt werden kann.

Sadebaumöl. Aus den Blättern und Zweigenden von *Juniperus Sabina* L., Pinaceae. Farblos oder gelblich;  $d_{15^{\circ}}$  0,907–0,930;  $n_D$   $+38^{\circ}$  bis  $62^{\circ}$ ; S. Z. bis 3,0; E. Z. 107–138; E. Z. nach Acetyl. 127–151, löslich in 0,5 Vol. 90proz. Alkohols u. m.

Salbeiöl. Aus dem Kraut von *Salvia officinalis* L., Labiatae. Gelblich oder grünlichgelb;  $d_{15^{\circ}}$  0,915–0,930;  $n_D$   $+20^{\circ}5'$  bis  $+25^{\circ}$ ; S. Z. bis 2; E. Z. 6–17; E. Z. nach dem Acetylieren 10–60; löslich in 1–2 Vol. u. m. 80proz. Alkohols.

Sandelholzöl, ostindisches. Aus dem Holze von *Santalum album* L., Santalaceae. Farblos oder hellgelb;  $d_{15^{\circ}}$  0,974–0,985;

<sup>1)</sup> Es mag erwähnt sein, daß auch reine Rosmarinöle vorkommen, die linksdrehend sind; in den meisten Fällen ist aber Linksdrehung die Folge einer Verfälschung.

$\alpha_D$  — 16° bis — 20°; löslich in 5 Vol. u. m. 70proz. Alkohols, auch die stark verdünnte Lösung muß klar bleiben; S. Z. 0,5—8,0; E. Z. 3,0—17,0; Gesamtsantalol, berechnet auf  $C_{15}H_{24}O$ , mindestens 90%. Ausführung der Santalolbestimmung S. 14. Besonders erwähnenswerte Verfälschungen: Benzylalkohol, Rizinusöl, Terpeneol, westindisches Sandelholzöl.

Santalol siehe S. 71.

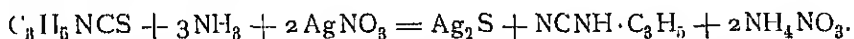
Sassafrasöl. Aus der Wurzel von *Sassafras officinalis* Nees., Lauraceae. Gelb oder rötlichgelb;  $d_{15^\circ}$  1,070—1,080;  $\alpha_D$  + 2° bis + 4°; löslich in 1—2 Vol. 90proz. Alkohols.

Selleriesamenöl. Aus den Früchten von *Apium graveolens* L., Umbelliferae. Farblos;  $d_{15^\circ}$  0,866—0,894;  $\alpha_D$  + 60° bis + 82°; S. Z. bis 4,0; E. Z. 16—45; löslich in 6—8 Vol. 90proz. Alkohols, meist mit Trübung.

Senföl, echtes. Aus den von fettem Öle befreiten Samen von *Brassica nigra* Koch und *Brassica juncea* Hooker, Cruciferae. Farblos bis gelb;  $d_{15^\circ}$  1,016—1,025;  $\alpha_D \pm 0^\circ$ ; siedet größtenteils zwischen 148° und 154° (760 mm); löslich in jedem Verhältnis in 90proz. Alkohol; enthält etwa 94% Isothiocyanallyl.

Senföl, künstliches.  $d_{15^\circ}$  1,020—1,025;  $\alpha_D \pm 0^\circ$ ;  $n_{D20^\circ}$  1,527 bis 1,531; siedet größtenteils zwischen 151° und 153° (760 mm); löslich in jedem Verhältnis in 90proz. Alkohol; enthält etwa 98% Isothiocyanallyl.

Für die Bewertung von Senföl ist die Bestimmung des Gehaltes an Isothiocyanallyl von Wichtigkeit. Nach dem von Gadamer<sup>1)</sup> ausgearbeiteten Verfahren wird das Allylsenföl durch Ammoniak in Allylthioharnstoff übergeführt und dieser durch Einwirkung von Silbernitrat versetzt, wobei neben sich abscheidendem Silbersulfid Allylcyanamid und Ammoniumnitrat entstehen.



Zum glatten Verlauf dieser Reaktion ist ein großer Überschuß von Silbernitrat notwendig. Den nicht in Reaktion getretenen Überschuß an Silbernitrat titriert man mit  $\frac{n}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung zurück.

Zur Ausführung der Bestimmung werden zunächst 2 g Senföl mit 98 g Weingeist gemischt. 5 ccm (= 4,2 g) dieses Senfspiritus werden dann in einem 100 ccm fassenden Meßkolben mit 50 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung und 10 ccm Ammoniakflüssigkeit ( $d_{15^\circ}$  0,960) versetzt und gut bedeckt unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen. Nach dem Auf-

1) Archiv der Pharmazie 287 (1899), 110 und 372.

füllen bis zur Marke wird in 50 ccm des klaren Filtrates, nach Zusatz von 6 ccm Salpetersäure ( $d_{15^0}$  1,153) und 1 ccm Ferriammoniumsulfatlösung als Indikator der Gehalt an überschüssigem Silbernitrat durch Titrieren mit  $\frac{n}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung bestimmt.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung zersetzt 0,00495 g Allylsenöl.

Dieser Methode haftet nach Firbas<sup>1)</sup> noch ein Mangel an, da die Umsetzung des Allylthioharnstoffs mit Silbernitrat nach 24 Stunden in der Kälte nicht vollständig beendet ist; durch Erwärmen im Druckfläschchen auf 100° sucht Firbas die Fehlerquelle zu beseitigen.

Schimmel & Co.<sup>2)</sup>, die etwa 5 g des Senfspiritus zur Bestimmung verwenden, haben die von Firbas gemachten Beobachtungen vollaus bestätigt gefunden und empfehlen, die obige Mischung nach 24 stündigem Stehen eine halbe Stunde lang in Wasser von 80° zu stellen, wobei ebenfalls wiederholt umgeschüttelt wird. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und dann weiter verfahren, wie oben angegeben. Der Prozentgehalt des Senföls an Isothiocyanallyl ergibt sich aus folgender Formel:

$$\% \text{ C}_8\text{H}_5\text{NCS} = \frac{a \cdot 24,7875}{b}$$

a = gebrauchte ccm  $\frac{n}{10}$ -Silberlösung,

b = angewandter Senfspiritus in Gramm.

Spiköl. Aus den Blüten von *Lavandula Spica* D. C., Labiatae. Gelblich;  $d_{15^0}$  0,905—0,917;  $n_D$  gewöhnlich rechts, bis  $-17^0$ ;  $n_D$  der ersten 10% des Destillates rechts; löslich in 1,5—3 Vol. 70proz. Alkohols. V. Z. 5—20.

Sternanisöl. Aus den Früchten von *Illicium anisatum* L., Magnoliaceae. Farblos oder gelblich;  $d_{20^0}$  0,980—0,990;  $n_D$  schwach links bis  $-2^0$ , selten schwach rechts; löslich in 1,5—3,0 Vol. 90proz. Alkohols; Erstarrungspunkt  $+15^0$  bis  $+18^0$ .

Storaxöl siehe S. 74.

Terpentinöl. Wasserdampfdestillat aus dem Terpentin verschiedener *Pinus*-Arten, vor allem *P. Taeda* L., *P. australis* Michx. und *P. Pinaster* Soland., Pinaceae. Farblos oder blaßgelb;  $d_{15^0}$  0,858—0,877; löslich in 5—7 Vol. u. m. 90proz. Alkohols; bei der Destillation geht die

1) Pharm. Post 37 (1904), 33.

2) Bericht von Schimmel & Co., April 1906, 63.

Hauptmenge (80—85%) zwischen 155° und 165° über. Die beiden hauptsächlichsten Handelsprodukte, das amerikanische und französische Destillat, unterscheiden sich durch ihr optisches Verhalten; beim französischen Terpentingöl schwankt das Drehungsvermögen zwischen —20° und —40°, beim amerikanischen Öl ist die Drehung dagegen rechts (bis +15°), nur ausnahmsweise schwach links (bis 2° 5').

Das sogenannte Holzterpentingöl wird aus den mit Harz und Öl durchtränkten Holz- und Wurzelteilen (Kieferstümpfen) durch Wasserdampfdestillation gewonnen.  $d_{20}^0$  0,859—0,915;  $n_{D20}^0$  +16° 50' bis +36° 10'.  $n_{D20}^0$  1,4673—1,4755; Siedebeginn (unkorr.) 153—177°.

Ein Produkt der trocknen Destillation der Kiefernwurzeln, das unangenehm brenzlichen Geruch besitzt, wird als Kienöl bezeichnet. Hellgelb;  $d_{15}^0$  0,862—0,875;  $n_D$  +14° bis +24°; es siedet zwischen 160° und 180°.

Zum Verfälschen von Terpentingöl dient hauptsächlich Petroleum (Mineralöl); um es im Terpentingöl quantitativ zu bestimmen, läßt man nach Burton<sup>1)</sup> zu 100 ccm des zu untersuchenden Öles, die sich in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben von 750 ccm Inhalt befinden, aus einem Scheidetrichter langsam und unter guter Kühlung 300 ccm rauchender Salpetersäure zutropfen, wäscht das Reaktionsprodukt mit heißem Wasser aus und wägt das übrigbleibende Petroleum.

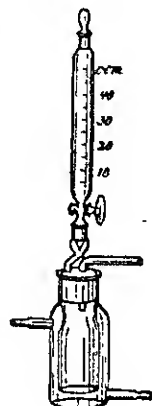


Abb 5.

Zu dieser Bestimmungsmethode hat Herzfeld<sup>2)</sup> einen kleinen Apparat (Abb. 5) konstruiert, der es ermöglicht, die Menge des von der Salpetersäure nicht angegriffenen Mineralöls unmittelbar abzulesen. Nach Herzfeld läßt man zu 10 ccm Terpentingöl, die sich im unteren Gefäß befinden, aus dem oberen Zylinder 15 ccm rauchende Salpetersäure unter Umschütteln zutropfen. Der das Gefäß umgebende Mantel wird mit der Wasserleitung verbunden; man kühlt aber nicht zu stark. Nach Beendigung der Reaktion gießt man die Mischung in den oberen Zylinder und liest die sich schnell abscheidende Menge Mineralöl sofort ab. Will man letzteres zur Wägung bringen, wäscht man es erst mit wenig rauchender Salpetersäure und dann mit kaltem Wasser.

Nach einem später von Herzfeld<sup>3)</sup> angegebenen Verfahren läßt man 10 ccm des zu prüfenden Terpentingöls langsam unter mäßiger Kühlung

1) Chem. Zentralbl. 1890, I, 882.

2) Chem. Zentralbl. 1903, I, 258.

3) Chem. Zentralbl. 1904, I, 548.



in 40 ccm konzentrierte Schwefelsäure eintropfen. Nach 10 bis 12 Stunden scheiden sich 8—9 % des angewandten Terpentinöls ab. Nun läßt man die untere dunkelbraune Schicht ablaufen und schüttelt das zurückbleibende Öl nochmals mit 3—4 ccm rauchender Schwefelsäure. Nach mehrstündigem Stehen scheiden sich nun noch 1—2 % Öl ab; Mineralöl wird hierbei kaum angegriffen und verrät sich durch das vermehrte Volumen der abgeschiedenen Schicht.

Nach weiteren Erfahrungen mit dieser Methode empfiehlt Herzfeld<sup>1)</sup>, die nötige Schwefelsäure direkt in einen Scheidetrichter, der mit einer Teilung in  $\frac{1}{10}$  ccm versehen ist, zu füllen und 10 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit hinzuzupipettieren. Die Mischung wird dann durch langsames Umschütteln in wenigen Minuten ausgeführt, wobei fortwährend unter der Wasserleitung gekühlt wird.

Auch die Bestimmung der Refraktion ist nach Herzfeld zur Prüfung des Terpentinöls sehr geeignet, da die Refraktion der einzelnen Fraktionen von reinem Terpentinöl wenig von der des ursprünglichen Öles abweicht; selbst kleine Beimischungen rufen in dieser Beziehung beträchtliche Abweichungen hervor. Normales Öl zeigt im Zeißschen Butterrefraktometer bei 15° C 68—72°, selten bis 75°.

Zur Untersuchung von Terpentinöl zu empfehlen ist auch das von R. Böhme<sup>2)</sup> zur Bestimmung von Petroleum und Petroldestillaten im Terpentinöl, Kienöl und in Terpentinölersatzmitteln ausgearbeitete Verfahren. Zur Ausführung dieser Bestimmung sind notwendig: Ein „Säuregemisch“ aus 1 Vol. rauchender und 3 Vol. konzentrierter Schwefelsäure (d 1,84), ferner konzentrierte Schwefelsäure (d 1,84) und ein Meßkölbchen von etwa 40 ccm Fassungsvermögen bis zum Beginn des 10 ccm haltenden, in  $\frac{1}{5}$  ccm eingeteilten Halses. Man verfährt folgendermaßen:

Zu 20 ccm des im Kölbchen befindlichen Säuregemisches läßt man unter Umschwenken und, wenn nötig, unter Kühlung 10 ccm des Untersuchungsobjektes langsam zufließen. Nach gründlichem Vermischen von Säure und Öl stellt man auf etwa 1 Stunde verschlossen beiseite, füllt dann mit konzentrierter Schwefelsäure auf, bis der abgeschiedene Teil sich vollständig im Halse befindet, indem man die Säure an der Wandung herunterlaufen läßt, um Wiedervermischung des eisteren mit der Säure zu vermeiden. Nach 2—3 Stunden wird abgelesen. Diese Zeit genügt in den meisten Fällen zur vollständigen Trennung des in dem Säuregemisch unlöslichen Anteils von dem Polymerisationsgemisch. Bei reinen

1) Chem.-Zeitung 30 (1906), 697.

2) Chem.-Zeitung 30 (1906), 633.

und mit weniger als 30<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Petroleumkohlenwasserstoffen versetzten Terpentinölen und Kienölen muß man etwa 6 Stunden oder länger stehen lassen. Es ist empfehlenswert, die Refraktion des oben schwimmenden, von der Säure nicht aufgenommenen Anteils ohne weiteres oder nach dem Waschen mit Wasser zu bestimmen.

Erfahrungsgemäß scheiden sich von je 10 ccm eines reinen Terpentinöls oder Kienöls bei der angegebenen Behandlung im Durchschnitt etwa 0,9 ccm als in der Säure unlöslicher Anteil ab. 10 ccm eines 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Benzin enthaltenden Terpentinöls müßten demnach 0,81 + 1 ccm = 1,81 ccm, 10 ccm eines mit 30<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Benzin versetzten Öles = 3,63 ccm abscheiden.

Diese Werte werden bei der Bestimmung aber nur annähernd und nur bei Ölen erreicht, die nicht mehr als etwa 20<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Petroleumkohlenwasserstoffe enthalten. Bei zunehmendem Kohlenwasserstoffgehalt verschwindet das Plus, welches durch den in der Abscheidung ebenfalls vorhandenen Terpentinölrest hervorgerufen wird, und geht schließlich bei mehr als 50<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Benzingeht in ein starkes Minus über. Nach Böhme kann man den Gehalt an Petrolkohlenwasserstoffen annehmen, wie folgt:

bei einer Abscheidung von etwa 1,25 ccm zu etwa 5 Vol.-Proz.,

"	"	"	"	"	1,70	"	"	"	10	"
"	"	"	"	"	2,00	"	"	"	15	"
"	"	"	"	"	2,50	"	"	"	20	"
"	"	"	"	"	2,80	"	"	"	25	"
"	"	"	"	"	3,35	"	"	"	30	"
"	"	"	"	"	3,75	"	"	"	35	"
"	"	"	"	"	4,15	"	"	"	40	"
"	"	"	"	"	4,50	"	"	"	45	"

Bei Abscheidungen unter 1,8 ccm ist als weiteres Beweismittel für das Vorhandensein von Petroleumkohlenwasserstoffen die Bestimmung der Refraktion des in Schwefelsäure unlöslichen Teils notwendig, da unverfälschte Terpentinöle existieren, welche mit Schwefelsäure bis zu 1,6 ccm Unlösliches abscheiden.

Thymianöl. Aus dem frischen, blühenden Kraute von *Thymus vulgaris* L., Labiatae. Dunkelrotbraun;  $d_{15^{\circ}}$  0,900—0,915;  $n_D$  schwach links; Phenolgehalt 20—30<sup>0</sup>/<sub>10</sub>; löslich in 1—2 Vol. u. m. 80proz. Alkohols. Häufiger beobachtete Verfälschungsmittel: Kampferöl, Terpentinöl.

Das spanische Tymianöl hat wahrscheinlich eine andere botanische Abstammung. Oft tief dunkelgrün;  $d_{15^{\circ}}$  0,930—0,956;  $n_D$  + 1<sup>0</sup> 30' bis — 3<sup>0</sup>, meist links; Phenolgehalt 50—74<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, aber nur Carvacrol; löslich in 2—3 Vol. u. m. 70proz. Alkohols.

Den Phenolgehalt bestimmt man gewöhnlich in der S. 18 angegebenen Weise. Handelt es sich darum, festzustellen, ob das Öl hauptsächlich Carvacrol oder Thymol enthält, so scheidet man die Phenole aus der phenolhaltigen Laugenschicht durch Zersetzen mit Schwefelsäure ab und stellt das abgeschiedene Öl an einen kühlen Ort; später fügt man gegebenenfalls ein Thymolkriställchen hinzu. Bestehen die Phenole aus Thymol, so wird das abgeschiedene Öl nach einiger Zeit fest; es bleibt flüssig, wenn es aus Carvacrol besteht; liegt ein Gemisch beider Phenole vor, so tritt teilweise Erstarren ein.

Zur genaueren Bestimmung von Thymol und Carvacrol haben K remers und Sch e i n e r <sup>1)</sup> ein Verfahren ausgearbeitet, das auf der Überführung der Phenole in Jodverbindungen und Titration der im Überschuß hinzugefügten Jodlösung nach dem Ansäuern der Flüssigkeit mit Natriumthiosulfatlösung beruht.

Das Thymol bestimmt man nach dieser Methode, wie folgt: 5 cem des zu untersuchenden Öles werden abgewogen und in einer in  $\frac{1}{10}$  cem geteilten, mit Glasstopfen versehenen Bürette mit ungefähr dem gleichen Volumen Petroläther verdünnt. Nach Hinzufügung von 5 prozentiger Natronlauge schüttelt man kräftig um und läßt absitzen. Sobald dies geschehen ist, läßt man die Lauge in einen Meßkolben von 100 cem Inhalt laufen und wiederholt die Ausschüttelung mit Lauge so oft, als noch eine Verminderung des Ölolumens eintritt.

Die alkalische Thymollösung wird mit 5 prozentiger Natronlauge auf 100 cem oder, wenn es notwendig sein sollte, auf 200 cem aufgefüllt.

Zu 10 cem dieser Lösung wird in einem Meßkolben von 500 cem Inhalt  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung in geringem Überschuß zugefügt, wobei das Thymol als dunkelbraun gefärbte Jodverbindung ausgefällt wird.

Hierauf säuert man mit verdünnter Salzsäure an und verdünnt auf 500 cem. In 100 cem der vom Niederschlage abfiltrierten Flüssigkeit bestimmt man die Menge des überschüssigen Jods durch Titration mit  $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung.

Jedes Kubikzentimeter verbrauchter  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung entspricht 0,003741 g Thymol.

Bei der Bestimmung des Carvacrols muß man eine kleine Abänderung eintreten lassen, weil sich das Carvacroljodid milchig ausscheidet. Um einen Niederschlag zu erhalten, wird die Mischung nach dem Hinzufügen des Jods kräftig geschüttelt und filtriert. Erst nachdem dies geschehen

1) Pharm. Review 14 (1896), 221.

ist, säuert man die Flüssigkeit mit Salzsäure an und verfährt genau so wie beim Thymol. Die Berechnung bleibt dieselbe.

Vetiveröl. Aus der Wurzel von *Vetiveria zizanioides* Stapf, Gramineae. Gelb bis dunkelbraun;  $d_{15}^{\circ}$  1,015—1,04;  $\alpha_D$  — 25° bis — 37°; S. Z. 27—65; E. Z. 9,8—23,0; E. Z. nach Acetgl. 130—158; löslich in 1—2 Vol. 80proz. Alkohols, bei weiterem Zusatz bisweilen Trübung.

Wacholderbeeröl. Aus den Beeren von *Juniperus communis* L., Pinaceae. Farblos oder blaß grünlich;  $d_{15}^{\circ}$  0,860—0,882;  $\alpha_D$  meist links, bis — 11° ausnahmsweise bis — 17°, zuweilen kommen auch schwach rechtsdrehende Öle vor; S. Z. bis 3,0; E. Z. 1,5—10,0, selten höher (bis 16,0); löslich in 5—10 Vol. u. m. 90proz. Alkohols; manche Öle lösen sich in 90proz. Alkohol nicht vollständig klar.

Wermutöl. Aus dem Kraute von *Artemisia Absinthium* L., Compositae. Dunkelgrün, braun oder auch blau;  $d_{15}^{\circ}$  0,901—0,955; V. Z. 15—110; meist löslich in 1—2 Vol. 80proz. Alkohols, bei weiterem Zusatz von Alkohol zeigt die Lösung oft Opaleszenz oder Trübung; in 90proz. Alkohol sind alle Öle löslich, doch tritt auch beim Verdünnen dieser Lösung oft Opaleszenz oder Trübung ein.

Wintergrünöl. Aus der Rinde des Stammes und der stärkeren Zweige von *Betula lenta* L., Betulaceae (Birkenrindenöl) und aus dem Kraute von *Gaultheria procumbens* L., Ericaceae (Gaultheriaöl). Beide Öle unterscheiden sich nur durch ihr optisches Verhalten voneinander; ersteres ist inaktiv, letzteres schwach linksdrehend. Farblos, gelblich oder rötlich;  $d_{15}^{\circ}$  1,180—1,193; löslich in 6—8 Vol. u. m. 70proz. Alkohols.

Zur Bestimmung des Estergehaltes muß man das Öl mit einem großen Überschuß von Alkali (30 ccm alkoholische  $\frac{n}{2}$ -Kalilauge auf etwa 1,5 g Öl) 2 Stunden lang kochen, da man sonst leicht zu niedrige Resultate erhält. Ein gutes Öl enthält mindestens 98% Salizylsäuremethylester.

Künstliches Wintergrünöl ist Salizylsäuremethylester (siehe S. 71).

Wurmsamenöl, amerikanisches. Aus der ganzen Pflanze *Chenopodium ambrosioides* L. var. *anthelminticum* Gray, Chenopodiaceae. Farblos oder gelblich;  $d_{15}^{\circ}$  0,965—0,990;  $\alpha_D$  — 4° bis — 8° 50'; löslich in 3—10 Vol. 70proz. Alkohols.

Wurm- oder Zitwersamenöl. Aus den Blütenknospen von *Artemisia maritima* L. var. *Stechmanni*, Compositae. Gelb;  $d_{15}^{\circ}$  0,915 bis 0,940;  $\alpha_D$  — 1° 50' bis — 7°; löslich in 2—3 Vol. 70proz. Alkohols u. m.

Ylang-Ylangöl. Aus den Blüten von *Cananga odorata* Hook f. et Thomson, Anonaceae.  $d_{15}^{\circ}$  0,930—0,945;  $\alpha_D$  — 37° bis — 57°; S. Z. bis 1,8; E. Z. 75—120; E. Z. nach Acetylierung 145—160; löslich in 0,5 bis

2,0 Vol. 90proz. Alkohols, bei weiterem Zusatz tritt gewöhnlich Trübung ein.

Zimtöl, Ceylon. Aus der Rinde von *Cinnamomum zeylanicum* Breyne, Lauraceae. Hellgelb;  $d_{15}^0$  1,023—1,040;  $\alpha_D$  links, bis  $-1^0$ ; löslich in 2—3 Vol. u. m. 70proz. Alkohols; Aldehydgehalt (nach der Bisulfitmethode bestimmt) 65—76 %; ein höherer Gehalt deutet auf Zusatz von Cassiaöl oder Zimtaldehyd hin. Zimtblätteröl, das häufig als Verfälschungsmittel benutzt wird, erniedrigt den Aldehydgehalt, erhöht aber bedeutend den Eugenolgehalt, der im Rindenöl nur 10 % beträgt.

Zimtöl, chinesisches, siehe Cassiaöl S 37.

Zitronenöl. Aus den frischen Fruchtschalen von *Citrus Limonum* Risso (Rutaceae) durch Pressen gewonnen. Hellgelb;  $d_{15}^0$  0,856—0,861;  $\alpha_D^{20} + 56^0$  bis  $+ 65^0$  1);  $\alpha_D$  der ersten 10 % des Destillates um höchstens  $5-6^0$  niedriger als  $\alpha_D$  des ursprünglichen Öles; Abdampfdruckstand. 2—4,0 %; nicht klar löslich in 90proz. Alkohol, löslich in jedem Verhältnis in absolutem Alkohol. Citralgehalt 3,5—5 % (nach Kleber bestimmt). Besonders zu achten ist auf eine Verfälschung mit Zitronenölterpenen, die eine Erniedrigung des spezifischen Gewichtes und des Abdampfdruckstandes veranlassen.

Von den zahlreichen Citralbestimmungsmethoden hat sich die von C. Kleber<sup>2)</sup> empfohlene als die zuverlässigste erwiesen. Nach der von Schimmel & Co.<sup>3)</sup> etwas abgeänderten Vorschrift werden etwa 2 g Öl mit 10 ccm einer frisch bereiteten zweiprozentigen alkoholischen Phenylhydrazinlösung gemischt und 1 Stunde lang in einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche von etwa 50 ccm Inhalt der Ruhe überlassen. Sodann werden 20 ccm  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure hinzugefügt und die Flüssigkeit durch gelindes Umschwenken gemischt. Nach Zusatz von 10 ccm Benzol wird kräftig durchgeschüttelt, die Mischung in einen Scheidetrichter gegossen und die nach kurzer Zeit der Ruhe sich gut abscheidende, 30 ccm betragende saure Schicht durch ein kleines Filter filtriert.

20 ccm dieses Filtrates werden nach Zusatz von 10 Tropfen ÄthylorangeLösung (1:2000) mit  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge bis zur deutlichen Gelbfärbung

1) Wird die Drehung bei einer unter  $20^0$  liegenden Temperatur bestimmt, so sind für jeden Temperaturgrad unter  $20^0$  9 Minuten von dem gefundenen Werte abzuziehen. Bei Ausführung der Untersuchung bei einer über  $20^0$  liegenden Temperatur sind jedoch 8,2 Minuten für jeden Temperaturgrad hinzuzählen, um den Drehungswinkel für  $+20^0$  zu finden.

2) Americ. Perfumer 6 (1912), 284.

3) Bericht von Schimmel & Co., April 1912, 64.

titriert und hieraus die für 30 ccm Filtrat erforderlichen ccm  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge berechnet. Zur Ermittlung des Wertes der Phenylhydrazinlösung wird in gleicher Weise ein blinder Versuch ohne Öl ausgeführt. Ergibt sich für 30 ccm Filtrat im ersteren Falle ein Verbrauch von a und im letzteren von b ccm  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge, so ist die in der angewandten Ölmenge (s g) enthaltene Menge Citral äquivalent  $a - b$  ccm  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge. Da nun 1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge 0,0152 g Citral entspricht, so ergibt sich der Prozentgehalt des Öls an Citral aus folgender Formel:  $\frac{(a-b) \cdot 1,52}{s}$ .

Das Ausschütteln mit Benzol hat den Zweck, die auf Zusatz der Salzsäure trübe gewordene Lösung wieder zu klären. Beim Titrieren läßt sich, dann der Farbumschlag besser erkennen.

## b) Natürlich vorkommende und künstlich hergestellte chemische Individuen.

Anethol siehe Anisöl S. 34.

Anisaldehyd (Aubépine).  $C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot CHO$ . Farbloses, in der Kälte erstarrendes Öl, dessen Geruch dem des blühenden Weißdorns (*Crataegus*) ähnlich ist;  $d_{15}^0$  1,126—1,129;  $\alpha_D \pm 0^0$ ;  $n_{D20}^0$  1,572—1,574; Smp.  $-4^0$  C; Sdp. 245—246°; löslich in 7—8 Vol. u. m. 50proz. Alkohols.

Anthranilsäuremethylester.  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot CH_3$ .  $d_{15}^0$  1,168; Smp. 24—25°; Sdp. 132° (14 mm); leicht löslich in Alkohol und Äther, auch in Wasser ziemlich löslich; blau fluoreszierend.

Apiol.  $C_{12}H_{14}O_4$ . Lange, farblose Nadeln von schwachem Petersiliengeruch.  $d_{15}^0$  1,1788 (im überschmolzenen Zustand bestimmt); Sdp. 296 bis 299° (755 mm). Das isomere Dillapiol bildet eine dicke, ölige Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Druck bei 285° siedet.

Benzaldehyd siehe Bittermandelöl S. 36.

Benzoesäureäthylester.  $C_6H_5COOC_2H_5$ . Farblos;  $d_{15}^0$  1,0515 bis 1,0532;  $n_{D20}^0$  1,5050—1,5063; Sdp. 213°; löslich in etwa 7,5 Vol. u. m. 60proz. Alkohols und in 2 Vol. u. m. 70proz. Alkohols.

Benzoesäurebenzylester.  $C_6H_5COOC_7H_7$ . Farblose Kristallblättchen von schwach balsamischem Geruch, die, einmal geschmolzen, nur schwierig wieder erstarren;  $d_{15}^0$  1,121—1,125;  $n_{D20}^0$  1,569—1,570; Smp. 19—20°; Sdp. etwa 195° (16 mm Druck); löslich in etwa 10 Vol. 80proz. Alkohols und in 1,5—2 Vol. u. m. 90proz. Alkohols.

Benzoesäuremethylester (Niobeöl).  $C_6H_5COOCH_3$ . Farblose Flüssigkeit von kräftigem, angenehmem Geruch;  $d_{15}^0$  1,0935—1,096

$n_{D20} 1,517-1,518$ ; Sdp.  $199^{\circ}$  (746 mm); löslich in 4 Vol. u. m. 60proz. Alkohols.

Benzylacetat.  $C_6H_5CH_2OCOCH_3$ . Farblose Flüssigkeit mit an Jasmin erinnerndem Geruch;  $d_{15} 1,06-1,062$ ;  $n_{D20} 1,502-1,503$ ; Sdp.  $215-216^{\circ}$ ; löslich in etwa 2 Vol. u. m. 70proz. Alkohols; chlorfrei.

Benzylalkohol.  $C_6H_5CH_2OH$ . Farblose Flüssigkeit von mildem Geruch;  $d_{15} 1,049-1,050$ ;  $n_{D20} 1,540-1,541$ ; Sdp.  $206^{\circ}$ ; löslich in 1,5 Vol. u. m. 50proz. Alkohols; chlorfrei.

Borneol (Borneokampfer)  $C_{10}H_{18}O$ . Große, glänzende Blättchen oder Tafeln von kampferähnlichem Geruch und brennendem Geschmack; Smp.  $203-204^{\circ}$ ; Sdp.  $211-212^{\circ}$ . Zur Charakterisierung dient das Bornylphenylmethan, dessen Schmelzpunkt bei  $138-139^{\circ}$  liegt. Zur Trennung eines Gemisches von Borneol und Kampfer in seine Bestandteile bedient man sich des von Haller<sup>1)</sup> angegebenen Verfahrens: Man erwärmt das Gemisch mit Bernsteinsäureanhydrid und führt das Borneol dadurch in den sauren Bernsteinsäureester über, dessen Natriumsalz in Wasser löslich ist und leicht vom Kampfer getrennt werden kann; in analoger Weise kann auch Phthalsäureanhydrid an Stelle von Bernsteinsäureanhydrid verwendet werden.

Bornylacetat  $C_{10}H_{17}OCOCH_3$ . Farblose Kristalle, die bei  $28,5-29^{\circ}$  schmelzen; l-Bornylacetat:  $d_{15} 0,991$ ;  $\alpha_D 13^{\circ} 10'$ ;  $n_{D20} 1,46387$ ; d-Bornylacetat:  $d_{15} 0,991$ ;  $\alpha_D -40^{\circ} 28'$ ;  $n_{D20} 1,16397$ . Das flüssige Handelsprodukt ist ein Gemisch von l- und d-Bornylacetat:  $d_{15} 0,990-0,991$ ; Sdp.  $98^{\circ}$  (10 mm Druck); löslich in 3-4 Vol. u. m. 70proz. Alkohols.

Bornylformiat.  $C_{10}H_{17}OOCOH$ . Farblose Flüssigkeit; je nach der Drehung des angewandten Borneols rechts- oder linksdrehend. Konstanten eines technischen Produktes:  $d_{15} 1,0126$ ;  $\alpha_D 17^{\circ} 32'$ ; Sdp.  $85-86^{\circ}$  (7 mm).

Carvacrol.  $C_{10}H_{14}O$ . Farbloses, mit der Zeit dunkler werdendes Öl; die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Vom technischen Präparat verlangt man:  $d_{15}$  um 0,98;  $\alpha_D -1^{\circ}$ ;  $n_{D20} 1,523$  bis 1,524; löslich in 3 Vol. 70proz. Alkohols. Der Nachweis erfolgt durch das Phenylmethan (Smp.  $140^{\circ}$ ) und das Nitrosocarvacrol (Smp.  $153^{\circ}$ ).

Carvon (Carvol) siehe Kümmelöl S. 46.

Cineol (Eukalyptol).  $C_{10}H_{18}O$ . Farblose, optisch inaktive Flüssigkeit, die bei  $176-177^{\circ}$  siedet und in der Kälte zu einer kristallinen Masse erstarrt;  $d_{15} 0,928-0,930$ ; Smp.  $-1^{\circ}$  bis  $-1,5^{\circ}$ ;

1) Compt. rend. 108 (1889), 1308.

$n_{D20}$  um 1,458. Löslich in etwa 4 Vol. 60proz. und in 1,5—2 Vol. 70proz. Alkohols. Zum Nachweis von Cineol besonders geeignet ist die Jodolreaktion; löst man in einigen Tropfen der öligen Flüssigkeit unter gelindem Erwärmen etwas Jodol auf, so scheidet sich beim Erkalten eine kristallisierte Doppelverbindung aus, deren Schmelzpunkt nach Umkristallisieren aus Alkohol oder Benzol bei etwa  $112^{\circ}$  liegt.

Cinnamein siehe Perubalsam S. 74.

Citral.  $C_{10}H_{16}O$ . Hellgelbe Flüssigkeit mit starkem Zitronengeruch und scharfem Zitronengeschmack;  $d_{15} 0,892—0,896$ ;  $\alpha_D \pm 0^{\circ}$ ;  $n_{D20} 1,488—1,489$ ; Sdp.  $110—111^{\circ}$  (12 mm Druck),  $228—229^{\circ}$  unter geringer Zersetzung bei gewöhnlichem Druck. Zum Nachweis des Citrals benutzt man das Citralsemicarbazon, das man gewinnt, indem man zu einer Auflösung von 5 Teilen Citral (oder der zu prüfenden Fraktion) in 30 Teilen Eisessig eine Lösung von 4 Teilen Semicarbazidchlorhydrat in wenig Wasser hinzuffügt; nach kurzer Zeit scheidet sich das Semicarbazon aus, das nach Umkristallisieren aus Methylalkohol bei  $164^{\circ}$  schmilzt. Sehr geeignet zum Nachweise des Citrals ist ferner  $\alpha$ -Citryl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure, die man nach Doebner<sup>1)</sup> in folgender Weise erhält: 20 g Brenztraubensäure und 20 g Citral (oder der Fraktion) werden in absolutem Alkohol gelöst, 20 g  $\beta$ -Naphthelamin in absolutem Alkohol gelöst hinzugegeben und die Mischung etwa 3 Stunden im Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird die abgeschiedene Citryl-naphthocinchoninsäure abfiltriert, mit Äther gewaschen, gegebenenfalls in Ammoniak gelöst und aus der filtrierten Lösung durch Essigsäure wieder abgeschieden; die Säure kristallisiert aus Alkohol in gelben Blättchen, die bei  $200^{\circ}$  schmelzen.

Citronellal.  $C_{10}H_{18}O$ . Farblos;  $d_{15} 0,855—0,860$ .  $\alpha_D + 10^{\circ}$  bis  $+ 11^{\circ}$ ;  $n_{D20} 1,444—1,449$ ; Sdp.  $205—208^{\circ}$ , bzw.  $72—73^{\circ}$  (4,5 mm Druck); löslich in 5 Vol u m. 70proz. Alkohols. Zum Nachweis sind das Semicarbazon (Smp  $84^{\circ}$ ) und die  $\alpha$ -Citronellyl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure (Smp  $225^{\circ}$ ) geeignet.

Citronellol.  $C_{10}H_{20}O$ . Farbloses, angenehm rosenartig riechendes Öl, das je nach der Darstellung geringe Schwankungen in seinen physikalischen (links- oder rechtsdrehend) Eigenschaften zeigt. An das Handelsprodukt kann man etwa folgende Anforderungen stellen.  $d_{15} 0,862$  bis  $0,869$ ;  $\alpha_D$  schwach links,  $n_{D20} 1,460—1,463$ . Sdp. ungefähr  $225^{\circ}$ , löslich in 4 Vol. u. m. 60proz. Alkohols. Zur Charakterisierung führt man Citronellol durch Oxydation in Citronellal über und weist dieses wie oben nach.

1) Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft 27 (1894), 354, 2026.



Citronellylacetat.  $C_{10}H_{19}OCOCH_3$ . Farblose Flüssigkeit mit an Bergamottöl erinnerndem Geruch.  $d_{15}^{\circ} 0,9013$ ;  $n_D^{20} 1,4157$ ;  $n_D^{20} 1,4489$ ; löslich in 6 Vol. 70proz. Alkohols.

Cumarin.  $C_9H_6O_2$ . Das aromatische Prinzip des Waldmeisters, der Tonkabohne, des Steinklees u. a. Farblose Blättchen oder Prismen, Smp.  $69-70^{\circ}$ . In kaltem Wasser fast unlöslich, leichter in heißem, sehr leicht in Alkohol, Äther, Glycerin, fetten und ätherischen Ölen. Auf dem Platinblech ohne Rückstand verbrennend.

Cuminaldehyd.  $C_{10}H_{12}O$ .  $d_{15}^{\circ} 0,9818$ ;  $n_D^{\circ} \pm 0^{\circ}$ ; Sdp.  $232^{\circ}$  (760 mm); Semicarbazon Smp.  $210-211^{\circ}$ ; Phenylhydrazon Smp.  $126$  bis  $127^{\circ}$ ; Oxim Smp.  $58-59^{\circ}$ .

n-Decylaldehyd.  $C_9H_{19}CHO$ .  $d_{15}^{\circ} 0,836$ ; Sdp.  $80-81^{\circ}$  (6,5 mm); Oxim Smp.  $69^{\circ}$ ; Semicarbazon Smp.  $102^{\circ}$ .

Diosphenol (Buccokampfer).  $C_{10}H_{10}O_2$ . Optisch inaktive, monokline Kristalle vom Smp.  $83^{\circ}$ . Phenylmethan Smp.  $41^{\circ}$ .

Eukalyptol siehe Cineol S. 64.

Eugenol siehe Nelkenöl S. 48.

Farnesol.  $C_{15}H_{26}O$ . Von schwachem, an Cedernholz erinnerndem Geruch.  $d_{15}^{\circ} 0,894$ ;  $n_D^{\circ} \pm 0^{\circ}$ ; Sdp.  $149^{\circ}$  (4 mm).

Fruchtäther. Die ihres angenehmen Aromas wegen im Handel befindlichen künstlichen Produkte bestehen aus Mischungen von Fettsäureestern.

Geraniol.  $C_{10}H_{18}O$ . Farblos, angenehm rosenartig riechend;  $d_{15}^{\circ} 0,883-0,886$ ;  $n_D^{\circ} \pm 0^{\circ}$ ;  $n_D^{20} 1,476-1,478$ ; Sdp.  $229-230^{\circ}$ ; löslich in 10—15 Vol. 50proz. Alkohols; löslich in 2,5—3,5 Vol. u. m. 60proz. Alkohols. Zur Charakterisierung des Geraniols benutzt man sein Diphenylurethan, das man nach Eidmann und Huth<sup>1)</sup> gewinnt, indem man 1,0 g Öl, 1,5 g Diphenylcarbaminschlorid und 1,35 g Pyridin zwei Stunden lang im kochenden Wasserbade erhitzt; das Reaktionsprodukt behandelt man darauf mit Wasserdampf und kristallisiert den beim Erkalten eintarrenden Rückstand aus Alkohol um; Smp.  $82,2^{\circ}$ . Auch durch Oxydation zu Citral und Nachweis desselben, wie oben, läßt sich Geraniol ermitteln.

Geranylacetat.  $C_{10}H_{17}O.CO.CH_3$ . Farblose Flüssigkeit von blumenartigem Geruch;  $d_{15}^{\circ} 0,910-0,917$ ;  $n_D^{20} 1,462-1,466$ ; Sdp.  $128$  bis  $129^{\circ}$  (16 mm Druck); löslich in 7—9 Vol. u. m. 70proz. Alkohols.

Heliotropin (Piperonal).  $C_8H_6O_3$ . Farblose oder gelblich weiße, glänzende Kristalle; Smp.  $35-36^{\circ}$ ; Sdp.  $263^{\circ}$ . Sehr schwer löslich in

1) Journal f. praktische Chemie II, 56 (1897), 28.

kalttem Wasser, leichter in siedendem; leicht löslich in Alkohol, Äther, Glycerin und Vaseline. Auf dem Platinblech ohne Rückstand verbrennlich.

Indol.  $C_8H_7N$ . Glänzende, weiße Blättchen; Smp.  $52^{\circ}$ ; Sdp.  $253$  bis  $254^{\circ}$ .

Iron.  $C_{18}H_{20}O$ . Ein natürlicher Bestandteil des Isisöls. Farbloses Öl;  $d_{20}^{\circ} 0,939$ ;  $\alpha_D$  etwa  $+40^{\circ}$ ;  $n_{D20}^{\circ} 1,50113$ ; Sdp.  $144^{\circ}$  (16 mm); leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin. Das Iron-p-Bromphenylhydrazon erweicht von  $156^{\circ}$  an und schmilzt bei  $168$  bis  $170^{\circ}$  (nach Schimmel & Co. bei  $174-175^{\circ}$ ); es wird in gleicher Weise dargestellt wie das Jonon-p-Bromphenylhydrazon.

Isoborneol.  $C_{10}H_{18}O$ . Dünne, hexagonale Blättchen. Smp.  $212^{\circ}$  (im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen bestimmt).

Isoeugenol.  $C_{10}H_{12}O_2$ . Lichtgelb, dickflüssig;  $d_{15}^{\circ} 1,08-1,09$ ;  $\alpha_D \pm 0^{\circ}$ ;  $n_{D20}^{\circ} 1,570-1,576$ ; Sdp.  $260-265^{\circ}$ ;  $138-140^{\circ}$  (8 mm); erstarrt beim Abkühlen kristallinisch und schmilzt wieder bei Zimmertemperatur.

Isosafrol.  $C_{10}H_{10}O_2$ . Farblos;  $d_{15}^{\circ} 1,124-1,129$ ;  $\alpha_D \pm 0^{\circ}$ ;  $n_{D20}^{\circ} 1,5800$ ; Sdp.  $253-254^{\circ}$  (761 mm),  $110-115^{\circ}$  (8 mm); löslich in etwa 5 Vol. u. m. 90proz. Alkohols.

Jasmon.  $C_{11}H_{18}O$ . Hellgelbes Öl;  $d_{15}^{\circ} 0,945$ ; Sdp.  $257-258^{\circ}$ ; Oxim Smp.  $45^{\circ}$ .

Jonon. Das Jonon des Handels ist ein in der Verdünnung veilchenartig riechendes farbloses Öl, das aus einem Gemisch zweier isomerer Ketone  $C_{13}H_{20}O$  besteht, meistens wird es in alkoholischer, 10prozentiger Lösung in den Verkehr gebracht. Die Konstanten des Jonons sind etwa:  $d_{20}^{\circ} 0,9351$ ;  $n_{D20}^{\circ} 1,507$ ; Sdp.  $126-128^{\circ}$  (12 mm). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Zur Charakterisierung des Jonons benutzt man das Jonon-p-Bromphenylhydrazon<sup>1)</sup>, das sich nach kurzer Zeit als kristallinischer, weißer oder hellgelber Niederschlag ausscheidet, wenn man Jonon oder eine mit Eisessig mischbare Jononlösung mit einer Auflösung von überschüssigem p-Bromphenylhydrazin in 5 Teilen Eisessig behandelt. Der Schmelzpunkt<sup>2)</sup> dieser Verbindungen schwankt zwischen  $110$  und  $140^{\circ}$  und liegt um so höher, je mehr  $\alpha$ -Jonon in dem zur Darstellung benutzten Ausgangsmaterial vorhanden war. Die Umwandlung des Jonons in das p-Bromphenylhydrazon kann auch zur quantitativen Bestimmung benutzt werden, jedoch muß man vorher alle größeren Beimengungen, besonders andere Ketone und Aldehyde entfernen. Für die

1) Berichte d. Deutschen Chem. Gesellschaft 28 (1895), 1754.

2) Zeitschrift f. angewandte Chemie 13 (1900), 189.

beiden Jonone, von denen das  $\alpha$ -Jonon das wertvollere ist, wurden folgende Konstanten ermittelt:

$\alpha$ -Jonon.  $d_{20}^0$  0,932;  $n_D$  1,498, Sdp. 123—124 $^0$  (11 mm), 134 bis 136 $^0$  (17 mm); Smp. des p-Bromphenylhydrazons 142—143 $^0$ .

$\beta$ -Jonon.  $d_{17}^0$  0,946;  $n_D$  1,521; Sdp. 127—128 $^0$  (10 mm), 140 $^0$  (18 mm); Smp. des p-Bromphenylhydrazons 116—118 $^0$ . Semicarbazon Smp. 148—149 $^0$ .

Kampfer.  $C_{10}H_{16}O$ . Der Lauraceenkampfer wird aus dem Rohkampferöl durch Abkühlen und Abpressen oder Abschleudern gewonnen und durch Sublimation gereinigt. Weiße, kristallinische, mürbe Massen oder ein weißes kristallinisches Pulver;  $d_{16}^0$  0,993; Smp. 175 bis 176 $^0$ ; Sdp. 204 $^0$ . In Wasser ist der Kampfer nur sehr wenig, in Äther, Chloroform und Alkohol reichlich löslich. Beim Erwärmen in offener Schale verdampft der Kampfer vollständig. Das zur Identifizierung des Kampfers dienende Oxim gewinnt man nach Auwers<sup>1)</sup>, indem man eine Lösung von 10 Teilen Kampfer in der 10 20fachen Menge 90proz. Alkohols mit einer Auflösung von 7 10 Teilen Hydroxylaminchlorhydrat und 12 17 Teilen Natronlauge versetzt und so lange im Wasserbade digeriert, bis der auf Zusatz von Wasser zunächst ausgeschiedene Körper sich klar in Natronlauge löst. Das durch Wasser ausgefällte Oxim schmilzt nach Umkristallisieren aus Alkohol oder Ligroin bei 118—119 $^0$ .

Die Eigenschaften des auf chemischem Wege aus dem Pinen nach den verschiedensten Verfahren gewonnenen künstlichen Kampfers sind die des Naturproduktes; jedoch ist der künstliche Kampfer meist inaktiv.

Von dem früher fälschlich als künstlicher Kampfer bezeichneten Pinenchlorhydrat  $C_{10}H_{16}HCl$  (Smp. 125 $^0$ ) unterscheidet sich der Kampfer außer durch den Schmelzpunkt und den Chlorgehalt durch sein Verhalten gegen Chloralhydrat. Mit dem gleichen Gewicht Chloralhydrat vermischt, gibt der Kampfer eine farblose Flüssigkeit von Sirupkonsistenz, Pinenchlorhydrat zeigt diese Eigenschaft nicht.

Linalool.  $C_{10}H_{18}O$ . Farblose Flüssigkeit, die als Grundstoff für Mäglöckchenduft Verwendung findet;  $d_{15}^0$  0,866—0,873;  $n_D$  3 $^0$  bis 17 $^0$  bzw. +9 $^0$  bis +13 $^0$ ;  $n_D$  20 $^0$  1,461 1,464; Sdp. 197—199 $^0$  und 69 bis 71 $^0$  (4 mm Druck); löslich in 10 15 Vol. 50proz. Alkohols und in 1 bis 5 Vol. 60proz. Alkohols. Zum Nachweis des Linalools führt man es durch Oxydation in Citral über und weist dieses dann in der oben angegebenen Weise nach.

1) Berichte d. Deutschen Chem. Gesellschaft 22 (1889), 605.

Linalylacetat.  $C_{10}H_{17}OCOCH_3$ . Farblos;  $d_{15^0}$  0,900—0,912;  $\alpha_D$  links oder rechts;  $n_{D20^0}$  1,451—1,454; löslich in 3—5 Vol. 70 proz Alkohols; Sdp. 79—80° (5 mm Druck).

Menthol.  $C_{10}H_{20}O$ . Farblose, nadelförmige Kristalle von kühlendem Geschmack und Pfefferminzgeruch, Smp. 43,5—44,5°; Sdp. etwa 217°. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Ather, Chloroform, fetten und ätherischen Ölen. Zum Nachweis dient das Menthylphenylurethan, Smp. 111—112°.

l-Menthon.  $C_{10}H_{18}O$ . Wasserhelle Flüssigkeit mit Pfefferminzgeruch.  $d_{15^0}$  0,894—0,899;  $\alpha_D$  — 20° 27' bis — 26° 10';  $n_{D20^0}$  1,450 bis 1,451; löslich in 3 Vol. 70 proz. Alkohols; Semicarbazon Smp. 184°.

Menthylacetat.  $CH_3COOC_{10}H_{19}$ . Pfefferminzähnlich riechende Flüssigkeit;  $d_{15^0}$  0,9296—0,9298;  $\alpha_D$  — 72° 47' bis — 73° 18';  $n_{D20^0}$  1,44669 bis 1,44680; löslich in etwa 6 Vol. 70 proz. Alkohols.

Methylchavicol (Estragol).  $C_6H_4(OCH_3) \cdot CH_2CH:CH_2$ . Farblose, inaktive Flüssigkeit;  $d_{15^0}$  0,9714—0,972;  $n_{D20^0}$  1,52355—1,52380; Sdp. 86° (7 mm).

Methylantranilsäure-Methylester  $C_9H_{11}O_2N$ .  $d_{20^0}$  1,1238,  $n_{D20^0}$  1,5796; Smp. 18°; löslich in 10 Vol. 70 proz. und 3 Vol. 80 proz Alkohols.

Methyleugenol.  $C_{11}H_{14}O_2$ . An technischen Präparaten wurden festgestellt:  $d_{15^0}$  1,04—1,043;  $n_{D20^0}$  1,534—1,540; löslich in 4 Vol. 60 proz. und in 1—2 Vol. 70 proz. Alkohols.

Methylheptanon.  $C_8H_{14}O$ . Farblose, optisch inaktive Flüssigkeit von charakteristischem, amylnacetatartigem Geruch.  $d_{15^0}$  0,856; Sdp. 173°; Semicarbazon Smp. 136—138°.

Methyl-n-nonylketon.  $CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_8CH_3$ . Bei Zimmertemperatur farblose Flüssigkeit;  $d_{15^0}$  0,8295; Sdp. etwa 231°; Semicarbazon Smp. 123—124°.

Methylphenyläther (Anisol).  $CH_3OC_6H_5$ . Farblos, angenehm ätherisch riechend;  $d_{15^0}$  0,9988; Sdp. 153,9°.

Moschus (künstlich) siehe S. 75

Muskon siehe Moschus S. 75.

Nerol.  $C_{10}H_{18}O$ . Farblos; angenehm rosenähnlich riechend.  $d_{15^0}$  0,8813;  $\alpha_D \pm 0^0$ ; Sdp. 226—227° (755 mm), 125° (25 mm); zur Charakterisierung dienen das bei 118—119° schmelzende Tetrabromid und das bei 52—53° schmelzende Diphenylurethan.

Nerolin. I.  $\beta$ -Naphtholmethyläther  $C_{11}H_{10}O$ . Weiße, blätterige Kristalle vom Geruch des Neroliöls; Smp.  $70^{\circ}$ . II.  $\beta$ -Naphtholäthyläther  $C_{12}H_{12}O$ . Weiße schuppenförmige Kristalle; Smp.  $35^{\circ}$ .

Nitrobenzol (Mirbanöl).  $C_6H_5NO_2$ . Des bittermandelölartigen Geruches wegen fälschlicherweise auch als künstliches Bittermandelöl bezeichnet. Schwach gelbe Flüssigkeit;  $d_{15^{\circ}} 1,20 \quad 1,21$ ;  $n_{D20^{\circ}} 1,552$  bis  $1,553$ ; Sdp.  $209^{\circ}$ ; im Kältegemisch zu einer festen Masse erstarrend; löslich in 1 Vol. 90proz. Alkohols. Reines Nitrobenzol ist seifenecht, d. h. beim Kochen mit wasserheller 15proz. Kalilauge färbt sich letztere nicht. Um Nitrobenzol als solches nachzuweisen, führt man es durch Reduktion in Anilin über und weist dieses durch die bekannten Reaktionen nach.

n-Nonylaldehyd  $C_9H_{17}CHO$ .  $d_{15^{\circ}} 0,8277$ ; Sdp.  $80 \quad 82^{\circ}$  (13 mm); Oxim Smp.  $69^{\circ}$ ; Semicarbazon  $100^{\circ}$ .

n-Octylaldehyd.  $C_8H_{15}CHO$ . Im Geruch an Önanthol erinnernd;  $d_{15^{\circ}} 0,827$ ; Sdp.  $60 \quad 63^{\circ}$  (10 mm); Oxim Smp.  $60^{\circ}$ ; Semicarbazon  $101^{\circ}$ .

Parakresolmethyläther.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Farblos; Geruch für Ylang-Ylangöl charakteristisch;  $d_{15^{\circ}} 0,974 \text{ — } 0,976$ ; Sdp.  $175^{\circ}$ ; leicht löslich in Alkohol.

Phenylacetaldehyd.  $C_6H_5CH_2CHO$ . Farblose Flüssigkeit von intensivem, an Hyazinthen erinnerndem Geruch;  $d_{15^{\circ}} 1,0315 \quad 1,0521$ ;  $n_D \pm 0^{\circ}$ ;  $n_{D20^{\circ}} 1,52536 \quad 1,53370$ ; Sdp.  $73,5 \quad 75^{\circ}$  (5 mm); löslich in etwa 3 Vol. 70proz. Alkohols.

Phenyläthylalkohol.  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ . Farblose, schwach riechende, optisch inaktive Flüssigkeit.  $d_{15^{\circ}} 1,023 \quad 1,024$ ;  $n_{D20^{\circ}} 1,532$  bis  $1,533$ ; löslich in 2 Vol. 50proz. Alkohols; löslich in etwa 60 Vol. Wasser. Der Nachweis geschieht durch das Phenylurethan (Smp.  $80^{\circ}$ ), das Diphenylmethan (Smp.  $99 \quad 100^{\circ}$ ) und die Phthalestersäure (Smp.  $188 \quad 189^{\circ}$ ).

Phenylelessigsäure.  $C_6H_5CH_2COOH$ . Dünne Blättchen vom Smp.  $76,5^{\circ}$ ; Sdp.  $265,5^{\circ}$ . Wenig löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol.

Phenylelessigsäureamylester.  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_5H_{11}$ . Farblos,  $d_{15^{\circ}} 0,9823$ ; Sdp.  $106^{\circ}$  (1 mm); leicht löslich in Alkohol.

Phenylelessigsäureäthylester.  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5$ . Farblos;  $d_{15^{\circ}} 1,0370$ ; Sdp.  $226^{\circ}$ ; leicht löslich in Alkohol.

Phenylelessigsäuremethylester.  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COO \cdot CH_3$ . Farblos;  $d_{15^{\circ}} 1,0713$ ; Sdp.  $220^{\circ}$ ; leicht löslich in Alkohol. Geruch an Honig erinnernd.

Pulegon.  $C_{10}H_{16}O$ . Farblose, bei längerem Stehen sich schwach gelblich färbende Flüssigkeit von pfefferminzähnlichem Geruch;  $d_{15^{\circ}} 0,939$

bis 0,941;  $n_D + 20^\circ$  bis  $+ 23^\circ$ ;  $n_{D20^\circ}$  1,484—1,488; löslich in 4,5 Vol. 60proz. und in 1,5 Vol. 70proz. Alkohols. Semicarbazon Smp. 167,5 bis 168 $^\circ$ ; Bisnitrosopulegon Smp. 81,5 $^\circ$ .

Safrol.  $C_{10}H_{10}O_2$ . Farblos oder schwach gelblich;  $d_{15^\circ}$  1,105 bis 1,107;  $n_D \pm 0^\circ$ ;  $n_{D20^\circ}$  1,536—1,540; Erstarrungspunkt  $+ 11^\circ$ ; Sdp. 233 $^\circ$  (759 mm) und 91 $^\circ$  (4 mm Druck); löslich in etwa 10 Vol. 80proz. Alkohols.

Salizylaldehyd.  $C_6H_4OH \cdot CHO$ . Farblos;  $d_{13,5^\circ}$  1,173; bei  $- 20^\circ$  kristallinisch erstarrend; Sdp. 196 $^\circ$ .

Salizylsäureamylester (Orchidée oder Trefol genannt).  $C_6H_4OH \cdot COOC_5H_{11}$ . Er dient zur Herstellung des Kleeparfums.  $d_{15^\circ}$  1,049—1,055;  $n_D$  schwach rechts, bis  $+ 2^\circ$ ;  $n_{D20^\circ}$  1,505—1,507; löslich in etwa 3 Vol. u. m. 90proz. Alkohols.

Salizylsäuremethylester (künstliches Wintergrünbl).  $C_6H_4OH \cdot COOCH_3$ . Farblose, optisch inaktive Flüssigkeit;  $d_{15^\circ}$  1,188—1,190;  $n_{D20^\circ}$  1,536—1,538; Sdp. 224 $^\circ$ ; löslich in 6—8 Vol. u. m. 70proz. Alkohols.

Santalol.  $C_{15}H_{24}O$ . Das Handelsprodukt ist ein farbloses Gemisch von 2 Sesquiterpenalkoholen;  $d_{15^\circ}$  0,973—0,982;  $n_D - 14^\circ$  bis  $- 24^\circ$ ,  $n_{D20^\circ}$  1,504—1,509; löslich in 3—5 Vol. 70proz. Alkohols.

Skatol.  $C_8H_6(CH_3)N$ . Weiße, faekalartig riechende Blättchen; Smp. 95 $^\circ$ ; Sdp. 265—266 $^\circ$ .

Terpineol.  $C_{10}H_{18}O$ . Das flüssige Handelsprodukt ist ein Gemisch von mehreren Isomeren und bildet die Basis für Flielederparfum,  $d_{15^\circ}$  0,935 bis 0,940;  $n_D \pm 0^\circ$ ,  $n_{D20^\circ}$  1,481—1,484; Sdp. 218—219 $^\circ$ ; löslich in 3—5 Vol. 60proz. Alkohols; mit Petroläther klar mischbar. Zum Nachweise von Terpineol besonders geeignet sind das Nitroschlorid (Smp. 112—113 $^\circ$ ) und das Urethan (Smp. 113 $^\circ$ ).

Terpinylacetat  $C_{10}H_{17}O \cdot CO \cdot CH_3$ . Farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch; je nach Herkunft rechts- und linksdrehend oder auch inaktiv; technische Präparate haben die Konstanten:  $d_{15^\circ}$  0,9544—0,961,  $n_D \pm 0^\circ$ ;  $n_{D20^\circ}$  1,46526—1,46585; löslich in etwa 5 Vol. 70proz. Alkohols.

Thymol  $C_{10}H_{14}O$ . Farblose, durchsichtige, dicke Kristalle,  $d_{15^\circ}$  1,028; Smp. 50—51 $^\circ$ ; Sdp. 232 $^\circ$ ; sehr wenig (1:1200) löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform.

Vanillin  $C_8H_8O_3$ . Farblose oder gelbliche nadelförmige Kristalle. Smp. 82 $^\circ$ . Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, in Alkohol, Äther, Chloroform, Glycerin, fetten und ätherischen Ölen. Als Verfälschungsmittel, die besonders den Schmelzpunkt beeinflussen, wurden gefunden: Acetanilid, Benzoesäure, Borsäure, Cumarin, Terpinhydrat und Zucker.

Den Vanillingehalt der Vanille, der nicht ausgereiften Frucht<sup>1)</sup> von *Vanilla planifolia* Andrews (Orchideae), bestimmt man nach Tie mann und Haas mann<sup>2)</sup> in folgender Weise: 3–5 g einer Durchschnittsprobe fein zerschnittener Vanille werden nach Verreiben mit Seesand im Soxhlet'schen Extraktionsapparat mit Äther extrahiert. Der ätherische Auszug wird wiederholt mit je 5 cem gesättigter Natriumbisulfatlösung, die mit gleich viel Wasser verdünnt ist, ausgeschüttelt. Die miteinander gemischten Bisulfitauszüge werden nach einmaligem Ausschütteln mit wenig Äther schließlich allmählich mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuß versetzt. Zur vollständigen Entfernung des sich entwickelnden Schwefeligsäureanhydrids leitet man Kohlensäure durch die Flüssigkeit und schüttelt das darin gelöste Vanillin mit Äther aus. Die ätherischen Auszüge sind hierauf bei höchstens 50–60° vom Äther zu befreien, und der Rückstand ist nach dem Trocknen über Schwefelsäure zu wägen.

Nach Hanus<sup>3)</sup> bestimmt man das Vanillin mit Hilfe von *m*-Nitrobenzhydrazid, welches Vanillin in wässriger Lösung quantitativ ausfällt. Zu diesem Zwecke löst man den bei der Ätherextraktion der Vanille erhaltenen Rückstand in 50 cem Wasser, fügt zu dieser Lösung etwa das 1½fache der theoretisch erforderlichen Menge *m*-Nitrobenzhydrazid in 10 cem heißen Wassers gelöst hinzu und läßt die Mischung unter zeitweiligem Umschütteln 24 Stunden stehen. Die Reaktionsmasse schüttelt man zur Entfernung des aus den Vanilleschoten stammenden Fettes dreimal mit Petroläther aus. Die Petrolätherlösung wird durch einen Gooch-tiegel filtriert und dann erst die wässrige Flüssigkeit mit dem Vanillin-*m*-Nitrobenzhydrazon in den Tiegel gebracht und letzteres mit kaltem Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen bei 100–105° wägt man; durch Multiplikation der Menge (in Gramm) des Kondensationsproduktes der Formel  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{OCH}_3) \cdot (\text{OH})$  mit 0,4829 erhält man die Menge Vanillin.

Bei Vanillinbestimmung in alkoholischen Extrakten ist der Alkohol vorher vorsichtig zu verdampfen.

Zimtaldehyd.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHO}$ . Hellgelb;  $d_{15}^4$  1,051–1,058;  $n_D^{20} \pm 0^0$ ; chlorfrei, löslich in 2–3 Vol. 70proz. Alkohols; in der Kälte

1) Die Früchte werden, wenn sie noch grünlich sind, gesammelt und einem Garungsprozeß unterworfen, durch welchen unter Mitwirkung des darauffolgenden Trockenprozesses das Vanillin erst entsteht; gute Vanille enthält 1,5–2,25% Vanillin.

2) Berichte d. Deutschen Chem. Gesellschaft 8 (1875), 1118.

3) Zeitschrift f. Untersuch. d. Nahrungs- und Genußmittel 10 (1905), 585. Nach Chem. Zentralbl. 1906, I, 89.

erstarrend und bei  $-7,5^{\circ}$  wieder schmelzend; Sdp.  $252^{\circ}$  unter teilweiser Zersetzung; Sdp.  $118-120^{\circ}$  (bei 10 mm Druck) ohne Zersetzung.

Zimtalkohol.  $C_6H_5CH:CHCH_2OH$ . Farblose, hyazinthartig riechende, dünne Nadeln; Smp.  $33^{\circ}$ ; Sdp.  $253-254^{\circ}$  (747 mm Druck).

Zimtsäureäthylester.  $C_6H_5CH:CHCOOC_2H_5$ .  $d_{15}^0$  1,053 bis 1,06;  $\alpha_D \pm 0^{\circ}$ ;  $n_{D20}^0$  1,559—1,561; löslich in 5—7 Vol. 70proz. Alkohols.

Zimtsäurebenzylester.  $C_6H_5CH:CHCOOCH_2C_6H_5$ . Weiße, glänzende Kristalle; Smp.  $39^{\circ}$ ; löslich in 7,5 Vol. 90proz. Alkohols.

Zimtsäuremethylester.  $C_6H_5CH:CHCOOCH_3$ .  $d_{40}^0$  1,0663;  $n_{D32}^0$  1,5682; Smp.  $34-35^{\circ}$ ; löslich in 2 Vol. 70proz. Alkohols.

Zimtsäurezimester.  $C_6H_5CH:CHCOOCH_2CH:CHC_6H_5$ . Dieser als Styriacin bekannte Ester bildet weiße Kristallbüschel vom Smp.  $44^{\circ}$ ; in Alkohol ziemlich schwer löslich.

### c) Balsame und Harze.

Benzoe. Die beste Handelsorte ist die Siambenzoe, die vermutlich von einem Baume aus der Familie der Styraceae stammt. Der durch Verwunden der Rinde erhaltene erhärtete Harzsaft wird als pathologisches Produkt von der Pflanze ausgeschieden und bildet bräunliche, innen weiße Stücke. Für die Siambenzoe stellt Dieterich<sup>1)</sup> folgende Anforderungen: Asche 0,03—1,50%; in Alkohol unlöslich höchstens 5%; S. Z. (indirekt) 140—170; E. Z. 50—75; V. Z. k. 220—240.

Perubalsam. Ein durch künstliche Eingriffe (Anschwellen der Rinde) in den Lebensprozeß des Baumes gewonnenes pathologisches Produkt von *Myroxylon Periferae* Klotzsch, Leguminosae. Dunkelbraune, an der Luft nicht eintrocknende, dickliche Flüssigkeit;  $d_{15}^0$  1,115—1,158; S. Z. 60—80; V. Z. k. 240—270<sup>2)</sup>; Cinnamengehalt mindestens 56%; E. Z. des Cinnamens 235—240, bisweilen auch höher. Löslich in 1 Vol. 90proz. Alkohols, bei weiterem Zusatz tritt allmählich Trübung ein; die Lösung ist beim Auffüllen auf 6 Vol. undurchsichtig.

Die Prüfung des Perubalsams wird am besten nach der hauptsächlich von K. Dieterich ausgearbeiteten Methode vorgenommen.

Zur Bestimmung der Säurezahl löst man 1 g Balsam in 200 cm Alkohol (96%) und titriert mit alkoholischer  $\frac{N}{10}$ -Kalilauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator.

1) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 100. Berlin 1900.

2) Das Arzneibuch für das Deutsche Reich (editio V.) läßt die Verseifung auf dem Wasserbade vornehmen und verlangt für V. Z. mindestens 224,6.



Die Verseifungszahl bestimmt man auf kaltem Wege, indem man 1 g Perubalsam in eine Glasstöpselflasche von 500 ccm Inhalt wägt, 50 ccm Petrolbenzin ( $d_{40} 0,700$ ) und 50 ccm alkoholische  $\frac{n}{2}$ -Kalilauge zusetzt und unter öfterem Umschütteln gut verschlossen 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen läßt. Nach Verlauf dieser Zeit fügt man 300 ccm Wasser hinzu, schwenkt gut um, bis sich die am Boden ausgeschiedenen dunklen Kalisalze gelöst haben und titriert unter fortwährendem Umschwenken mit  $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator zurück.

Die Ausführung der Cinnameinbestimmung (nach Gehe & Co.) erfolgt in folgender Weise: Ungefähr 5 g Perubalsam werden mit 5 g Wasser und ebenso viel offizineller (15proz.) Natronlauge durchgeschüttelt; dem Gemisch wird durch dreimalige Ausschüttelung mit je 10 g Äther das Cinnamein entzogen. Den Äther verdunstet man im Wasserbade, erwärmt den Rückstand noch eine halbe Stunde lang, um die letzten Anteile Äther zu entfernen, und wägt nach dem Erkalten das zurückbleibende Cinnamein, dessen Esterzahl man in der üblichen Weise (S. 13) bestimmt.

Das Cinnamein oder Perubalsamöl besteht im wesentlichen aus Estern der Benzoesäure und Zimtsäure mit Benzylalkohol und dem Peruviol.

Das Handelspräparat ist eine rötlichbraune, dickliche Flüssigkeit;  $d_{15} 1,102 - 1,121$ ;  $n_D$  schwach rechts, bis  $+20'30''$ ; S. Z. 25—45; E. Z. 200—250; löslich in 0,3—4,0 Vol. 90proz. Alkohols u. m., zuweilen beim Verdünnen schwache Opaleszenz.

Storax. Von *Liquidambar orientalis* Mill., Hamamelidaceae, durch Auskochen und Auspressen der inneren Rinde der vorher verletzten Bäume gewonnener Balsam (*Styrax liquidus* des Handels). Zäh, schmutziggraue, harzige Masse, aus der durch Destillation das Storaxöl gewonnen wird. Dieterich (a. a. O. S. 196) gibt für Storax folgende Grenzwerte an. Wassergehalt nicht über 30%; Asche nicht über 1%; in Alkohol lösliche Bestandteile nicht unter 60%; in Alkohol unlösliche Bestandteile nicht über 3%; S. Z. 55—75; E. Z. 35—75; V. Z. k. 100—140.

Storaxöl des Handels ist hellgelb bis braun;  $d_{15} 0,80 - 1,06$ ;  $n_D -38^0$  bis  $+0^0 30'$ ; S. Z. 0,5—33,0; E. Z. 0,5—130,0; löslich in 1 Vol. 70proz. Alkohols, bei Zusatz von 2—5 Vol. tritt meist Opaleszenz ein; in 80proz. Alkohol in jedem Verhältnis löslich.

#### d) Tierische Rohstoffe.

Zur Beurteilung der Riechstoffe tierischen Ursprungs gibt es noch keine bestimmten chemischen oder physikalischen Untersuchungsmethoden; für ihre Güte ist in erster Linie der Geruch maßgebend.

**Ambra.** Der graue Amber findet sich in den Eingeweiden des Potwals (*Physalis macrocephalus*, Cetaceae) als eine Art Gallenstein. Eine graue, wachsartige Masse, die häufig von den Tieren ausgeworfen auf dem Meere (Südsee) schwimmend gefunden wird.

**Moschus.** Der natürliche Moschus ist das getrocknete Sekret der Moschusbentel, drüsiger Behälter am Unterleib des männlichen Moschustieres (*Moschus moschiferus*, Cervidae) zwischen Nabel und Rute. Er bildet eine krümelige, dunkelbraune, weiche Masse von bitterem Geschmack und soll nicht mehr als 8 % Asche beim Verbrennen hinterlassen. Als alleiniger Träger des eigenartigen natürlichen Moschusgeruchs wurde von Walbaum<sup>1)</sup> das Muskoon ( $0,5 - 2 \frac{0}{100}$ ) festgestellt, ein Keton, dem wahrscheinlich die Formel  $C_{11}H_{20}O$  zukommt. Es ist ein farbloses, dickes Öl, das mit Alkohol in jedem Verhältnis mischbar ist; die gefundenen Konstanten waren:  $d_{15,0} 0,9268$ ;  $n_D^{20} 1,47900$ ; Sdp.  $142$  bis  $143^0$  (2 mm),  $327 - 330^0$  (752 mm); Smp. des Muskoonsemicarbazons  $134^0$ .

Ganz verschieden von diesem natürlichen Moschusriechstoff ist der vielfach als Ersatz für Moschus Verwendung findende sogenannte „künstliche Moschus Baum“ (Trinitrobutyltoluol und Homologe) und der „Keton-Moschus Baum“ (Dinitroderivate des Methyl-, Butyl- oder Amylketons von Butyltoluol oder -xylol); weiße oder gelblichweiße Nadeln; Trinitrobutyltoluol Smp.  $96 - 97^0$ , Trinitrobutylxylol Smp.  $110^0$ . Künstlicher Moschus löst sich nicht in Wasser und nur schwer in Alkohol; zur Herstellung haltbarer, konzentrierter Lösungen empfiehlt sich Benzylbenzoat, welches bis zu  $20 \frac{0}{100}$  Moschus bei gelindem Erwärmen aufnimmt.

Beim künstlichen Moschus wurden Verfälschungen mit Acetanilid und Zimtsäure beobachtet.

**Zibet.** Das von der Zibetkatze (*Prionia Civetta*) in einer zwischen After und Geschlechtsteilen liegenden Drüse abgesonderte Sekret. Gelbbraune, salbenartige Masse von fäkalartigem, an Moschus erinnerndem Geruch. Smp.  $36 - 37^0$  (nach Hebert<sup>2)</sup>). Die Hauptmenge des aus fettartigen Körpern bestehenden Zibets löst sich leicht in Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther schon in der Kälte, weniger dagegen in Äthyl-

1) Journal für praktische Chemie II, 73 (1906), 488.

2) Bull. Soc. chim. III, 27 (1902), 997.

und Methylalkohol. Der beim Auflösen des Zibets verbleibende unlösliche Rückstand (Haare, Staub usw.) beträgt 3—5,3 %. Die durch Verseifung und nachträgliche Zersetzung mit Mineralsäuren erhaltenen Fettsäuren des Zibets schmelzen bei 39°. Zu Untersuchung auf unlösliche Bestandteile werden 5 g Zibet mit etwas Kieselgur gemischt und nacheinander mit Aceton und Petroläther extrahiert. Durch dieses Verfahren wird gleichzeitig Petroleumvaselin, das in Aceton unlöslich ist, nachgewiesen, da es vom Petroläther aufgenommen wird und diesem eine blaue Fluoreszenz erteilt. Beobachtete Verfälschungsmittel: Vaseline, Butter, Schmalz, Seife, Kokosnußöl und Bananenfruchtbrei.

1582

## Sachregister.

Abdampfrückstand 12  
 Acetylieren 14  
 Ajowanöl 34  
 Aldehyd, Abscheidung 23  
   -, Bestimmung 15  
 Alkohole, Abscheidung 24  
   -, Bestimmung von freien  
   und gebundenen 13, 14  
   -, Bestimmung primärer  
   39  
   Nachweis 24, 29  
 Ambra 75  
 Anethol 34  
 Angelikawurzelöl 34  
 Anisaldehyd 63  
 Anisol 69  
 Anisol 34  
 Anthranilsäuremethyl-  
   ester, Bestimmung 49, 63  
 Apiole 63  
 Aubépine 63  
  
 Baldrianöl, deutsches 35  
 Basen, Isolierung 22  
 Bayöl 35  
 Benzaldehyd 36  
 Benzoe-Sinn 73  
 Benzoesäure - Äthylester  
   63  
   Benzylester 63  
   Methylester 63  
 Benzylacetat 61  
 Benzylalkohol 64  
 Bergamottöl 35  
 Birkenknospenöl 35  
 Birkenrindenöl 61  
 Besulfinmethode von  
   Schimmel & Co. 10  
 Bittermandelöl 35  
 Blausäure, Bestimmung  
   und Nachweis 35  
 Blei, zinnsaures, Nachweis  
   34  
 Bornecampfer 64  
 Borneol 64  
 Bornylacetat 64  
 Bornylformiat 64  
 Brechungsvermögen,  
   molekulares und spezi-  
   fisches 5  
 Buccokampfer 66

Cadmen, -dichlorhydrat  
   27, 28  
 Cajuputöl 37  
 Calmusöl 37  
 Camphen 26  
 Canangaöl 37  
 Carbonylzahl 17  
 Cardamomenöl 37  
 Carvacrol 64  
   -, Bestimmung 18, 60  
 Carvöl 46  
 Cayon 46  
 Cayophyllen 28  
 Cassiakölchen 15  
 Cassiaöl, natürliches und  
   künstliches 37, 72  
 Cedernholzöl 38  
   -, Nachweis 31  
 Ceylon-Zimtol 62  
 Chlor, Nachweis 36  
 Chlorealum-Methode  
   zu Abscheidung von  
   Alkoholen 24  
 Chloroform, Nachweis 31  
 Cineol 28, 61  
   -, Bestimmung 41  
 Cinnamem u. Bestimmung  
   d. C. 71  
 Citral 65  
   -, Bestimmung 16, 17, 62  
 Citronellal 65  
   -, Bestimmung 39  
 Citronellöl 38  
 Citronellol 65  
 Citronellylacetat 66  
 Citronaphthoemethan-  
   säure 65  
 Cognacöl 40  
   -, künstliches 40  
 Copayabalsamöl 40  
   -, Nachweis 30  
 Corianderöl 40  
 Cubebenöl 40  
 Cumarin 66  
 Cuminaldehyd 66  
 Cypressenöl 40  
  
 n-Decylaldehyd 66  
 Destillation 7--12  
 Dillapiole 63  
 Dillöl 40

Diosphenol 66  
 Drehungsvermögen, op-  
   tisches u. spezifisches 1  
  
 Edeltannennadelöl,  
   -zapfenöl 42  
 Elemöl 40  
 Erstarrungspunkt 6, 54  
 Ester, Bestimmung und  
   Nachweis 13, 23  
 Esterzahl 13  
 Estragol 69  
 Estragonöl 40  
 Eugenol 48  
   -, Bestimmung 18, 48  
 Eukalyptol 28, 64  
   -, Bestimmung 41  
 Eukalyptusöl 41  
  
 Farnesol 66  
 Fenchelöl 42  
 Fichtennadelöl 42  
 Flieder-Parfum 71  
 Fraktionieren 8  
 Fraktionierte Verseifung  
   32  
 Fruchthälter 66  
  
 Galgantöl 13  
 Gaultheriaöl 61  
 Geraniol 66  
 Geranniol 13, 51  
 Geranylacetat 66  
 Geruchspaltung 2  
 Gewicht, spezifisches 2  
 Glycerinacetat, Nachweis  
   33  
 Guajakholzöl 13  
 Guimbadamsöl 13  
   -, Nachweis 30  
  
 Harz 31  
 Harzessenz 29  
 Heliotropin 66  
 Holzterpentinal 29, 57  
 Hydroxylzahl 19  
  
 Indol 23  
   -, Bestimmung 41  
 Ingweröl 13  
 Irisöl 13  
 Ixon 67

Isoborneol 26. 67  
 Isoeugenol 68  
 Isosafrol 68  
 Isothiocyanallyl,  
 Bestimmung 55  
 Jasminblütenöl 44  
 Jasmon 67  
 —, Bestimmung 44  
 Jodolreaktion des Cineols  
 65  
 Jonon, -p-Bromphenyl-  
 hydrazon 67  
 Kamillenöl, deutsches 44  
 —, römisches 44  
 Kampfer, künstlich und  
 natürlich 68  
 —, Bestimmung 45  
 Kampferol 44  
 Keton, Abscheidung und  
 Bestimmung 15. 23  
 Kienol 57  
 Küscholbeeröl 45  
 Kleeparfum 71  
 Kohlenwasserstoff,  
 Isolierung 25  
 Kolophonium, Nachweis  
 37  
 Krausenunöl 45  
 Krummholöl 43  
 Kümmelöl 45  
 Kupfer, Nachweis 34  
 Lactone, Nachweis 23  
 Ladenburgsche Kolben  
 8  
 Latschenkiefernöl 43  
 Lavendelöl 46  
 —, englisches 46  
 Lemongrasöl 46  
 Liebstöcköl 47  
 Linalool 47  
 Linalool 68  
 Linalylacetat 69  
 Limonen, -tetrabromid 26  
 Löslichkeit, Bestimmung  
 der 5  
 Macisöl 47  
 Maiglöckchenduft 68  
 Majoranöl 47  
 Mandarinenöl 47  
 Menthol 69  
 l-Menthon 69  
 Menthon, Bestimmung 52  
 Menthylacetat 69  
 Merkaptan, Abscheidung  
 23  
 Metalle, Nachweis 34

Methylanthranidsäure-  
 methylester 69  
 Methylchavicol 69  
 Methyl Eugenol 69  
 Methylheptenon 69  
 Methyl-n-nonylketon 69  
 Methylphenyläther 69  
 Methylzahl 20  
 Minderdruckdestillation 10  
 Mineralöl, Nachweis 31. 57  
 Mubanol 70  
 Moschus 75  
 —, künstlich 75  
 Muskatnßöl 47  
 Muskon 75  
 Nelkenöl, Nelkenstielöl 47  
 Nerol 69  
 Nerolin 70  
 Nerolöl 49  
 Niobeöl 63  
 Nitrile 23  
 Nitrobenzol 70  
 n-Nonylaldehyd 70  
 n-Octylaldehyd 70  
 Oel, Nachweis von fettem  
 30  
 Olfaktometer 2  
 Orangenblütenöl 49  
 Orchidee 71  
 Origanumöl 51  
 Oxyde 28  
 Palmarosaöl 51  
 Paraffin, Nachweis 31  
 Parakiesolmethyläther 70  
 Patchouliöl 51  
 Perubalsam, -öl 73. 74  
 Petersiliensamenöl 51  
 Petitgramöl 51  
 Petroleum, Nachweis 31.  
 57  
 Pfefferminzöl 51  
 Phellandien, -nitrosit 27  
 Phenole, Abscheidung,  
 Bestimmung und Cha-  
 rakterisierung 18. 22  
 Phenylacetaldehyd 70  
 Phenyläthylalkohol 70  
 Phenylsigsäure 70  
 — -amylester 70  
 — -äthylester 70  
 — -methylester 70  
 Phthalester-säuremethode  
 21  
 Physikalische Unter-  
 suchungsmethoden 2  
 Pimentol 52

Pinen, -chlorhydrat, -ni-  
 troschlorid 25. 68  
 Piperonal 66  
 Polarisation 4  
 Poleröl 52  
 Polysulfide, Abscheidung  
 23  
 Pometanzenöl, bitteres  
 und süßes 53  
 Pulegon 70  
 Quendelöl 53  
 Ramfainöl 53  
 Rautenöl 53  
 Refraktion 5  
 Rosenöl 53  
 Rosmarinöl 54  
 Rotationsvermögen 4  
 Sadebaumöl 54  
 Safrol 71  
 Salbeiöl 54  
 Salizylaldehyd 71  
 Salizylsäureamylester,  
 -methylester 71  
 Sandelholzöl 54  
 Santalol 71  
 Sassafrasöl 55  
 Säuren, Isolierung 22  
 Säurezahl 13  
 Säurezahl II 33  
 Schimmels Test 39  
 — verschärfter Test 39  
 Schmelzpunkt 6  
 Schwefelkohlenstoff, a.  
 Nachweis 31  
 Selleriesamenöl 55  
 Senföl, Abscheidung;  
 echtes, künstliches 23. 55  
 Siedepunkt, Siede-  
 verhalten 7. 8  
 Skatol 23  
 Spanisch-Hopfenöl 51  
 Spezifisches Gewicht 2  
 Spiköl 56  
 Spiritus, Nachweis 29  
 Stearopten, Bestimmung  
 54  
 Steiransöl 56  
 Storan, -öl 71  
 Styriax liquidus 71  
 Sulfide, Abscheidung 23  
 Sulfidverfahren nach Bur-  
 gess 16  
 Sylvestren, -dichlorhydrat  
 26  
 Temphöl 42  
 Terpentinal, Nachweis  
 28. 56

Terpinen, -nitrosit 27	Verseifung, fraktionierte 32	Ylang-Ylangöl 61
Terpineol 71	Verseifungszahl 13	Zibet 75
Terpinylacetat 71	Vetiveröl 61	Zimtaldehyd, Bestimmung 15. 38. 72
Thymianol 59	Viskosität 3	Zimtalkohol 73
—, spanisches 59	Wacholderbeeriöl 61	Zimtöl, chinesisches und Ceylon- 37. 62
Thymol, Bestimmung 18. 60. 71	Wasserdampfdestillation 11	Zimtsäure-Aethylester 73
Trefol 71	Wermutöl 61	— -Benzylester 73
Ueberhitzungsdestillation 12	Wintergrünöl, natürliches und künstliches 61. 71	— -Methylester 73
Vakuumdestillation 10	Wurmsamenöl, amerikanisches 61	— -Zimtester 73
Vanille 72	Wurmsamenöl 61	Zitronenöl 62
Vanillin 71		Zitversamenöl 61.

Verlag von Wilhelm Knapp, Halle (Saale).

---

## Synthetische und isolierte Riechstoffe und deren Darstellung.

Von Dr. R. Knoll.

2. Auflage im Druck.

Preis etwa 16,— Mk., gebunden 19,50 Mk.

## Einführung in die chemische Laboratoriumspraxis.

Hilfsbuch für Techniker und Laboranten.

Von Dr. E. Kedesdy.

Mit 67 Abbildungen.

Preis 16,15 Mk., gebunden 19,40 Mk.

## Einrichtung von Laboratorien und allgemeine Operationen.

Von Dr. V. Samter.

Mit 53 Abbildungen.

Preis 6,— Mk., gebunden 9,35 Mk

## Analytische Schnellmethoden.

Von Dr. V. Samter.

Mit 14 Abbildungen.

Preis 20,80 Mk., gebunden 24,05 Mk.

## Moderne Chemie.

Von Sir William Ramsay, K. C. B., F. R. S., Professor der Chemie an der  
Universität London, übersetzt von Dr. M. Huth.

I. Teil: Theoretische Chemie. 2. Auflage.

Preis 6,25 Mk., gebunden 10,30 Mk.

II. Teil: Systematische Chemie. 2. Auflage.

Preis 9,75 Mk., gebunden 14,05 Mk

## Vom Kohlenstoff.

Vorlesungen über die Grundlagen der reinen und angewandten Chemie.

Von Henri Le Chatelier, übersetzt von H. Barshall.

Mit 52 Abbildungen.

Preis 34,60 Mk., gebunden 38,60 Mk.

